

Ioneninduzierte Umwandlung von Polymerschichten zu diamantähnlichem Kohlenstoff mit darin enthaltenen Silber-Nanopartikeln

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Florian P. Schwarz

Augsburg, April 2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 26. März 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Diamantähnlicher Kohlenstoff	7
2.2	Modelle für das Wachstum von DLC	9
2.3	Ionenbeschuss von Polymeren und DLC – Stand der Forschung	11
2.4	Ionen-Festkörper-Wechselwirkung	13
2.5	Simulation des Ionentransports in Festkörpern – TRIM & TRIDYN	16
2.6	Atomare Umordnungsvorgänge durch thermal Spikes	20
2.7	Abspaltung, Rekombination und Ausdiffusion von Wasserstoff	23
2.8	Austrieb von Wasserstoff durch nukleare Effekte	28
2.9	Herstellung von Edelmetall-Kolloiden und Nanokompositen	30
3	Experimentelle Methoden	33
3.1	Herstellung kolloidaler Dispersionen von Silbernanopartikeln	33
3.2	Herstellung des Nanokomposits	34
3.3	Ionenimplantation und Plasma-Immersionen-Ionenimplantation	35
4	Analyseverfahren	39
4.1	Rutherford Rückstreu-Spektrometrie	39
4.2	Elastische Rückstredetektionsanalyse	41
4.3	Transmissions-Elektronenmikroskopie	43
4.4	Elektronen-Energieverlust-Spektrometrie	44
4.5	Bestimmung des sp^3 -Bindungsanteils mittels EELS	45
4.6	Raman Spektroskopie	47
4.7	Nanohärtemessung	49
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Nanoskalige Metallpartikel in kolloidaler Dispersion	52
5.2	Polymer-zu-DLC-Transformation durch Ionenimplantation	58
5.2.1	Ionenmasse und Fluenz	58
5.2.2	Ionenenergie	65
5.2.3	Veränderungen der chemischen Zusammensetzung	67
5.2.4	Ioneninduzierte Vergrößerung der Nanopartikel	70

5.3	Modellierung der Polymer-zu-DLC-Transformation	72
5.3.1	Randbedingungen	72
5.3.2	Modell	78
5.4	Simulation des Transformationsvorgangs – POLDENS	80
5.5	Ergebnisse der POLDENS-Simulation	86
5.6	Polymer-zu-DLC-Transformation mittels PIII	91
5.6.1	Kompensation des plasmabedingten Materialverlusts	92
5.6.2	Bildung einer Deckschicht	94
5.6.3	Optimierung der Prozessparameter	96
5.6.4	Partikelverteilung und -morphologie	103
5.7	Diskussion	104
6	Biologische Untersuchungen	107
6.1	Versuchsbeschreibung	107
6.2	Färbeversuche	109
6.3	Bestimmung der Absterberate	109
6.4	Diskussion	112
7	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	117
	Publikationen und Schutzrechte	123

Wer möchte nicht lieber
durch Glück dümmer als
durch Schaden klüger werden.

(Salvador Dalí)

Kapitel 1

Einleitung

Diamantähnlicher Kohlenstoff (*diamond like carbon*, DLC) wird mittlerweile standardmäßig in der Industrie verwendet und mit mehreren verschiedenen Verfahren hergestellt. Eine genaue Definition des Materials für die industrielle Anwendung ist in der VDI-Richtlinie 2840 zu finden [1]. DLC zeichnet sich durch hohe Härte, geringe Reibung und geringen Verschleiß aus. Neben klassischen Anwendungen wie dem Verschleiß- und Korrosionsschutz in der Automobilindustrie oder als ultraglatte Schutzschicht auf Festplatten, ist die Medizintechnik ein Gebiet mit großen Anwendungsmöglichkeiten für DLC. Hier kommt eine weitere Eigenschaft des Materials zum Tragen, nämlich seine Bioinertheit. Aus diesem Grund kann DLC als Beschichtung für Gelenkendoprothesen eingesetzt werden, wo es einerseits tribologische Aufgaben erfüllt und andererseits als biokompatible Oberfläche fungiert.

Im Fokus der Forschung steht heute mehr und mehr die Modifikation und Anpassung von DLC an neue Anwendungsgebiete. Für die Medizin ist es beispielsweise hoch interessant, die Biokompatibilität des amorphen Kohlenstoffs um antibakterielle Eigenschaften zu ergänzen, da im klinischen Bereich, insbesondere bei Operationen, immer wieder Komplikationen durch Infektionen auftreten. Eine vielversprechende Möglichkeit hierzu ist die Integration von Silber in eine diamantähnliche Kohlenstoffmatrix.

Silber war bereits in der Antike dafür bekannt gesundheitsfördernd zu sein. Man machte sich zunutze, dass Wasser nicht so schnell verdirbt, wenn es in Silbergefäßen aufbewahrt wird. Natürlich wurde dieser wasserreinigende Effekt erst in der Neuzeit auf die keimabtötende Wirkung von Silberionen zurückgeführt [2]. Die erste wissenschaftliche Beschreibung erfolgte durch Carl Wilhelm von Nägeli [3], der den schädlichen Einfluss von Schwermetallionen auf lebende Zellen untersuchte und als *oligodynamischen Effekt* beschrieb. Moderne Untersuchungsmethoden erlaubten es später, den genauen Wirkmechanismus von Silberionen aufzuklären. Feng et al. zeigten durch TEM-Untersuchungen, dass Silber Zellwände angreift und so in die Zelle gelangt, wo es sowohl das Erbgut, als auch verschiedene andere Zellstrukturen schädigt, so dass die Zelle sich nicht mehr vermehren kann und letzten Endes abstirbt [4]. Bemerkenswert ist hierbei, dass prokaryotische Zellen, also vor allem Bakterien, um ein vielfaches empfindlicher auf Silberionen reagieren, als menschliche Körperzellen.

Mit einem Silber-DLC-Komposit könnte man aktuellen Problemen, wie der zuneh-

menden Resistenzbildung verschiedener Bakterienstämme gegen immer mehr Antibiotika begegnen. Als dünne Beschichtung auf Implantaten würde es einen gezielten Einsatz genau dort erlauben, wo das Infektionsrisiko besteht. Andere Organe würden nicht geschwächt werden. Silber-Polymer-Komposite wurden schon verschiedentlich untersucht und teilweise eingesetzt, z.B. als Katheter. Auch in Bereichen außerhalb der Medizin sind silberhaltige Polymere (auch Lacke und Textilien) immer häufiger zu finden. Von solchen Materialien lassen sich nützliche Erkenntnisse ableiten. So wurde gezeigt, dass Silberionen sich in wässriger Umgebung aus silberhaltigen Polymeren lösen [5], ein ähnlicher Vorgang sollte also auch bei Silber-DLC möglich sein. Des Weiteren hat man gefunden, dass insbesondere Silbernanopartikel eine hohe Wirksamkeit aufweisen [6].

Verschiedene Gruppen haben bereits versucht, Silber-DLC für medizinische und andere Anwendungen herzustellen [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Der Ansatz basierte immer auf einer gleichzeitigen Abscheidung von Silber und Kohlenstoff, welche keine Verbindung miteinander eingehen und somit durch Selbstorganisation Silbernanopartikel in einer Kohlenstoffmatrix bilden. Herkömmliche Methoden zur DLC-Abscheidung sind hier jedoch nur bedingt geeignet, da unter den für das DLC-Wachstum geeigneten Bedingungen Silber dazu tendiert, an der Oberfläche zu segregieren [13]. Es ist daher problematisch, gleichzeitig die Bildung von Silberpartikeln und die strukturellen Eigenschaften des DLCs zu optimieren, da beides von den gleichen Herstellungsparametern abhängt. Des Weiteren basieren konventionelle Herstellungsmethoden auf der Zerstäubung metallischen Silbers mit einer äußerst geringen Ausbeute, was die wirtschaftliche Relevanz solcher Verfahren deutlich mindert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Prozess entwickelt, der eine separate Kontrolle über die Morphologie der Silberpartikel einerseits und die Struktur der Kohlenstoffmatrix andererseits erlaubt. Es handelt sich um einen Hybriden aus Sol-Gel-Abscheidung und Plasmabehandlung, der als **Metall-DLC-Herstellung durch Ionenimplantation** in ein Nanokomposit (MeDIN) beschrieben werden kann. Die einzelnen Schritte dieser Methode sind in Abbildung 1.1 skizziert. Zunächst werden in einer Polymerlösung Silbernanopartikel erzeugt, so dass man eine kolloidale Dispersion erhält. In diesem Schritt wird die Morphologie der Partikel eingestellt. Anschließend wird durch Sol-Gel-Deposition ein dünnes Nanokomposit auf dem Werkstück abgeschieden. Im letzten Schritt wird schließlich die Polymermatrix des Komposits durch Ionenimplantation zu DLC transformiert (Polymer-zu-DLC-Transformation, PDT). Hierbei sollten die Nanopartikel weitestgehend unbeeinflusst bleiben, und der Prozess kann allein in Hinblick auf die DLC-Struktur optimiert werden.

Für eine Anwendung auf industriellem Maßstab muss die MeDIN derart gestaltet werden, dass Gelenkendoprothesen wirtschaftlich beschichtet werden können. Insbesondere für den letzten Schritt kommt hier nur die Plasma-Immersions-Ionenimplantation (PIII) in Frage, da sie die nötige Flexibilität und Skalierbarkeit bietet. Ein weiterer Vorteil der MeDIN ist der vergleichsweise geringe Materialaufwand, da das eingesetzte

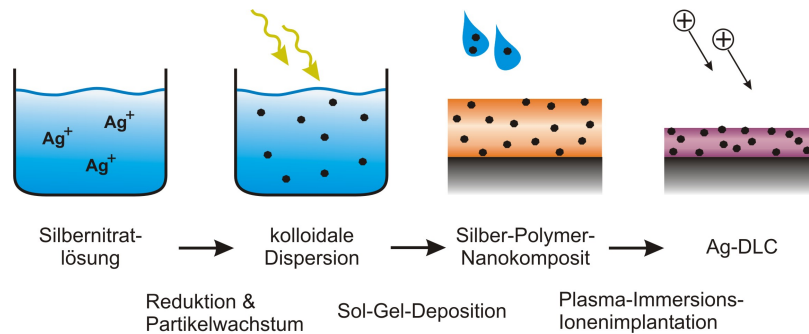


Abb. 1.1 Der prinzipielle Ablauf der MeDIN bei der Herstellung von silberhaltigem DLC.

Silber im Prinzip vollständig verarbeitet werden kann.

Die vorliegende Arbeit umfasst die Entwicklung der MeDIN selbst, sowie die Anwendung dieser Methode zur Erzeugung antibakterieller Silber-DLC-Schichten. Es folgt zunächst eine ausführliche Vorstellung und Diskussion der physikalischen Grundlagen, die in die Entwicklung der MeDIN eingehen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der PDT, da diese in der hier auftretenden Form bisher nicht untersucht wurde. Die darauf folgenden Kapitel geben eine kurze Einführung in die experimentellen Methoden und Analyseverfahren, bevor die Ergebnisse der Entwicklungsarbeit präsentiert werden. Die Entwicklung wurde in folgende Schritte gegliedert:

- Zunächst wird ein stabiler und reproduzierbarer Herstellungsprozess für die kolloidale Silberdispersion sowie die Abscheidung des Nanokomposits bereitgestellt.
- Dann werden die grundlegenden physikalischen Vorgänge der PDT durch Experimente an einem konventionellen Ionenimplanter aufgeklärt.
- Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein Modell des Transformationsvorgangs erstellt und in einer Computersimulation implementiert.
- Die Gültigkeit des Modells wird mittels der Simulation überprüft.
- Schließlich wird der PDT-Prozess auf die PIII übertragen und an dort herrschende Bedingungen angepasst.
- Ergänzend dazu wird die antibakterielle Wirksamkeit des zusammen mit der MeDIN entwickelten Materials mit verschiedenen biologischen Untersuchungen evaluiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Diamantähnlicher Kohlenstoff

Diamantähnlicher Kohlenstoff (*diamond like carbon*, DLC) stellt eine Mischform der beiden in der Natur vorkommenden allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs, Graphit und Diamant, dar [14]. Dementsprechend enthält es sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome. Ein zusätzlicher Anteil an sp^1 -hybridisierten Atomen kann ebenfalls vorhanden sein, ist aber in der Regel vernachlässigbar klein. Von DLC spricht man nur, wenn ein Mindestanteil von sp^3 -Atomen vorhanden ist ($> 10\%$), andernfalls handelt es sich um glasartigen Kohlenstoff oder amorphen Graphit. Da die sp^3 -Hybridisierung die Hochdruckphase des Kohlenstoffs darstellt, ist ein solches Gemisch metastabil und kann nur durch spezielle Verfahren hergestellt werden, die nicht im thermischen Gleichgewicht arbeiten. Es kann sich auch keine Kristallstruktur ausbilden, sodass DLC grundsätzlich amorph ist. In der Regel bewirkt der Herstellungsprozess auch eine intrinsische Verspannung des Materials, weshalb es nur als dünne Schicht ($< 10 \mu\text{m}$) auf einem geeigneten Substrat abgeschieden werden kann.

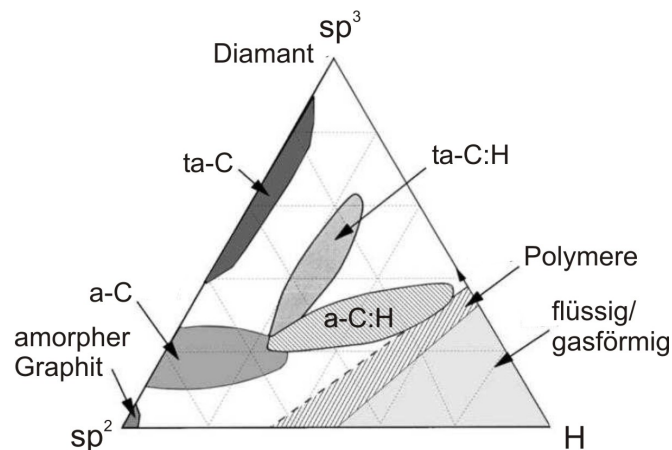


Abb. 2.1 Zu den verschiedenen Typen von DLC [14].

Tab. 2.1 Vergleich verschiedener Kohlenstoffmodifikationen mit den unterschiedlichen DLC-Typen anhand charakteristischer Kenngrößen [14].

	$c[\text{sp}^3]$ %	$c[\text{H}]$ at%	Dichte g/cm^3	10^{22}at/cm^3	Härte GPa
Graphit	0	0	2,27		8
Diamant	100	0	3,52		100
Polyethylen (PE)	100	67	0,92		<1
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	83	53	$\sim 1,1$		<1
glasartiger Kohlenstoff	< 10	0	1,3 – 1,5		3
a-C	20 – 30	0	2,2		10-20
ta-C	60 – 80	0	3,1		60-80
a-C:H	30 – 40	20 – 40	1,6 – 2,2		10-20
ta-C:H	70	30	2,4		~ 50

Der Anteil an sp^3 -Atomen kann über einen weiten Bereich variieren und darüber hinaus kann DLC zusätzlich Wasserstoff enthalten. Aus diesem Grund wird die Materialklasse DLC in mehrere Typen unterteilt. Man unterscheidet zwischen a-C (amorphem Kohlenstoff) mit moderatem sp^3 -Anteil und ta-C (tetraedrischem a-C) mit hohem sp^3 -Anteil. Daneben bezeichnet man die wasserstoffhaltigen Pendants als a-C:H und ta-C:H. Zur Veranschaulichung dieser Klassifizierung wird häufig ein ternäres Diagramm wie in Abbildung 2.1 verwendet, in dem die verschiedenen DLC-Typen entsprechend ihres sp^3 - und H-Anteils eingetragen sind.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des DLCs werden maßgeblich von den beiden Kenngrößen sp^3 -Anteil $c[\text{sp}^3]$ und Wasserstoffgehalt $c[\text{H}]$ bestimmt und bilden häufig einen Mittelwert aus den Eigenschaften von Diamant, Graphit und Polymeren. Tabelle 2.1 vergleicht die wesentlichen Daten und Materialeigenschaften. Wie der Name bereits impliziert, lag das ursprüngliche Interesse an DLC in seiner mechanischen Härte, die im Fall von ta-C nahe an die von Diamant heranreicht. Aufgrund dieser Eigenschaft, zusammen mit der außergewöhnlich niedrigen Oberflächenrauigkeit [15, 16], wird DLC als Schutzschicht für Festplatten verwendet. In zunehmendem Maße kommt es aber auch in tribologischen Anwendungen wie zum Beispiel auf Verschleißteilen von Verbrennungsmotoren zum Einsatz. DLC verfügt des weiteren über eine hohe chemische Inertheit und ist darüberhinaus biokompatibel [17, 18, 19], weshalb es in jüngerer Zeit auch in der Medizintechnik Anwendung findet.

Zur Herstellung von DLC werden verschiedene vakuumbasierte Abscheidungsverfahren verwendet. Man kann sie grob in die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) einteilen. Bei der PVD wird ein Feststofftarget, meist Graphit, durch physikalische Prozesse in ein Plasma überführt. Aus diesem gelangen sowohl neutrale Kohlenstoffspezies als auch energetische C^+ -Ionen zur Substratoberfläche und tragen dort zur Schichtbildung bei. Mit solchen Prozessen

werden vor allem a-C und ta-C hergestellt. Die CVD arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip, jedoch wird hier das Plasma aus einem Gas wie CH_4 , C_2H_2 oder anderen Kohlenwasserstoffen erzeugt. Entsprechend eignen sich solche Verfahren nur zur Abscheidung des wasserstoffhaltigen a-C:H und ta-C:H. Die Vielfalt der Herstellungsverfahren ist in der einschlägigen Literatur dokumentiert. Einige Beispiele sind in [14, 20, 21] zu finden.

2.2 Modelle für das Wachstum von DLC

Wie bereits im letzten Abschnitt angedeutet, basiert das Wachstum von DLC-Schichten auf der Deposition von neutralen Kohlenstoffatomen und energetischen Ionen aus einem Plasma. Auch eine reine Ionenstrahldeposition ist möglich. Diese Art der Schichtabscheidung wird als Subplantation bezeichnet, da die energiereichen Ionen in die Oberfläche der wachsenden Schicht eindringen und dort die Bildung von sp^3 -Bindungen bewirken können. Im Folgenden werden verschiedene Aspekte und die gängigen Modelle des Subplantationsvorganges zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung ist in [16, 20, 21, 22, 23, 24] zu finden. In den anschließenden Abschnitten 2.5 und 2.6 werden wichtige physikalische Grundlagen wie die Ionen-Festkörper-Wechselwirkung und das Konzept des sog. *thermal spikes* besprochen.

Der Begriff Subplantation wurde ursprünglich von Lifshitz eingeführt [16, 21, 22]. Er beschreibt den Vorgang als flache Implantation von Ionen, durch deren Energieeintrag und Einlagerung die Materialeigenschaften bestimmt werden. Ein maximaler sp^3 -Anteil wird im Fall von C^+ bei etwa 100 eV erzielt. Es zeigte sich außerdem in mehreren Experimenten, dass dieses Wachstumsverhalten stark temperaturabhängig ist. Bei Substrattemperaturen über 100°C können praktisch keine sp^3 -Bindungen mehr gebildet werden. Lifshitz unterscheidet bei der Subplantation drei charakteristische Zeitskalen:

- In der Kollisionsphase ($\sim 10^{-13}$ s) wird das eintreffende Ion durch atomare Kollisionen, Ionisation von Atomen und Anregung von Phononen abgebremst und schließlich gestoppt.
- In der Thermalisierungsphase ($\sim 10^{-12}$ s) wird die Energie des Ions dissipiert. Es kommt zur Ausbildung eines sogenannten *thermal spike*.
- In der Relaxationsphase ($\geq 10^{-10}$ s) finden sekundäre Prozesse statt, die durch die beiden ersten Phasen ausgelöst wurden, also Diffusion von Zwischengitteratomen (*interstitials*), chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen.

Die Versetzung von Atomen und die Einlagerung des Ions unterhalb der Oberfläche führt zu einer lokalen Erhöhung der Dichte während der Kollisionsphase. In der Thermalisierungsphase werden zusätzliche Atome in einen angeregten Zustand versetzt,

das heißt sie können ihren Bindungszustand ändern. Schließlich nehmen alle Interstitials und thermisch angeregten Atome während der Relaxationsphase einen Bindungszustand an, der durch die umgebende Dichte und die Zahl möglicher Bindungspartner bestimmt ist. Eine hohe Dichte erhöht dabei die Wahrscheinlichkeit für die sp^3 -Hybridisierung. Außerdem kommt es zur „Diffusion“ von sp^2 -Bindungen zur weniger dichten Oberfläche hin. Bei diesem Mechanismus handelt es sich eher um ein Bindungsumklappen und weniger um eine tatsächliche Bewegung von Atomen.

Die Bedeutung der Thermalisierungsphase wurde vor allem von Hofsäss betont [23]. Er beschreibt in seinem Artikel sehr ausführlich den Effekt der thermal Spikes und identifiziert als entscheidenden Parameter die Zahl der atomaren Umordnungsvorgänge im Volumen des thermal Spikes. Eine ausführliche Erläuterung seines Konzepts erfolgt in Kapitel 2.6. Hofsäss konnte die Energieabhängigkeit der sp^3 -Bildung mit seinem Modell nachstellen, welche auf die laterale Ausdehnung der Implantationskaskade zurückgeht. Er betrachtet neben stoßversetzten Atomen auch thermisch aktivierte Atome als Interstitials. Es hängt dann von der Zahl der nächsten Nachbarn, der lokalen Dichte und der Substrattemperatur ab, welche Hybridisierung sich einstellt. Wurden die meisten Atome im Spikevolumen aktiviert und ist die Dichte hoch genug, entstehen sp^3 -Atome. Bleiben die meisten Atome an ihrem ursprünglichen Gitterplatz, können Interstitials nur als sp^2 -Atome eingebunden werden, da nicht genug freie Bindungsplätze vorhanden sind. Es kommt zur Relaxation, also dem wiederholten „Umklappen“ von Doppelbindungen, bis ein stabiler Zustand erreicht ist. Dieser Vorgang ist zur Diffusion eines sp^2 -Atoms hin zur Oberfläche der Schicht äquivalent.

Durch eine energetische Betrachtung aller möglichen Zwischengitterplätze in Graphit und Diamant konnte Robertson den angeregten Zustand von Interstitials während der Subplantation schließlich genauer definieren [24]. Er fand, dass Interstitials sich energetisch deutlich von gebundenen Atomen unterscheiden und eine etwa 3,7 eV höhere Energie aufweisen. Die Situation kann in einem Energieschema dargestellt werden, wie es Abbildung 2.2 zeigt.

Während der Thermalisierungsphase können Interstitials und aktivierte Atome mit der Wahrscheinlichkeit P in den sp^3 -Zustand übergehen. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Schwellenenergien E_2 und E_3 bestimmt, welche wiederum von der lokalen Dichte abhängen. Robertson schätzt E_2 für ta-C mit 0,05 eV ab und nimmt für E_3 1,2 eV an. Damit kann er die Temperaturabhängigkeit der sp^3 -Bildung korrekt modellieren.

Bei der Herstellung von a-C:H kommt dem Wasserstoff eine zusätzliche Rolle bei der Strukturbildung zu. Die Schichtbildung erfolgt im Gegensatz zu a-C und ta-C nicht in erster Linie durch subplantierte C^+ , sondern vor allem durch die Adsorption von CH_x -Fragmenten an der Substratoberfläche. Es bildet sich zunächst eine wasserstoffreiche Phase, ein sogenanntes Plasmapolymer. Durch den Ionenbeschuss wird der Wasserstoff teilweise wieder aus dem Material gelöst, was wiederum einen positiven Effekt auf die Bildung von sp^3 -Bindungen hat. Eine detaillierte Untersuchung des DLC-Wachstums mittels CVD in Kombination mit PIII (man spricht von PIII&D) wurde von Thorwarth

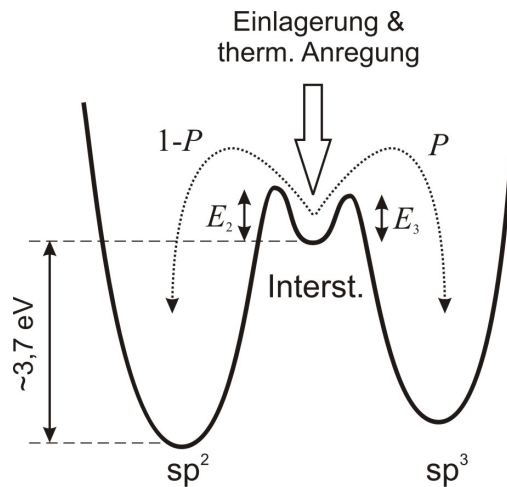


Abb. 2.2 Energieschema zur Bildung von sp³-Bindungen bei der Abscheidung von DLC.

durchgeführt [20].

Das Wachstumsmodell für a-C:H lässt vermuten, dass auch durch den nachträglichen Ionenbeschuss von Polymeren eine diamantähnliche Kohlenstoffstruktur erzeugt werden kann. In verschiedenen Studien wurde dieser Effekt als Randerscheinung bei der Implantation hoher Fluenzen erwähnt, eine weitere Untersuchung fand jedoch kaum statt. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Studien werden im Folgenden Abschnitt zusammengefasst.

2.3 Ionenbeschuss von Polymeren und DLC – Stand der Forschung

Ionenbestrahlung zur Oberflächenbehandlung von Polymeren ist seit mehreren Jahren ein intensiv erforschtes Gebiet und bringt immer wieder neue Anwendungsmöglichkeiten hervor. Es kann in den größeren, allgemeinen Bereich der Polymerbearbeitung durch ionisierende Strahlung, also auch UV-, Röntgen-, Elektronenstrahlen etc., eingeordnet werden. In vielen Arbeiten wurde der Ionenbeschuss im Hinblick auf Vernetzung von Polymerketten, Aufräumung der Oberfläche oder Integration von chemisch aktiven Gruppen an der Oberfläche untersucht, um Polymere kleben, bedrucken, biologisch funktionalisieren oder sterilisieren zu können. Es wurde stets bei vergleichsweise niedrigen Fluenzen gearbeitet, da man bei höheren Fluenzen eine „Carbonisierung“ beobachtet hatte, die als irreversible Schädigung des Polymers betrachtet wurde [25]. Diese Carbonisierung geht einher mit einem signifikanten Verlust von Wasserstoff und einer Erhöhung der Leitfähigkeit, was zu dem Schluss führt, dass graphitartige Struk-

turen mit delokalisierten π -Elektronen entstehen [26].

Später wurde erkannt, dass diese Carbonisierung tatsächlich einer Umwandlung des Polymers zu a-C:H entspricht und daher auch sinnvoll genutzt werden kann, z.B. zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit [27]. Vor allem im Hinblick auf eine Anwendung in der Medizintechnik, z.B. zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften verschiedener polymerbasierter Implantate, wurden in jüngster Zeit Studien durchgeführt [28, 29, 30].

Die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Beschuss von Polymeren mit energiereichen Ionen wurden schon früh von Calcagno et al. im Detail untersucht [31, 32, 33]. Sie zeigten, dass bei niedrigen Fluenzen zunächst eine mit dem Verlust von Wasserstoff einhergehende Vernetzung von Polymerketten stattfindet. Dieser Vorgang hängt stark von der Art des Polymers ab. Werden die Fluenzen erhöht, verschwinden Unterschiede zwischen verschiedenen Polymeren und es stellt sich nach und nach eine vernetzte Atomstruktur ein, die wasserstoffhaltigem DLC entspricht.

Unabhängig von der Forschung zur Ionenimplantation in Polymere wurde auch der Ionenbeschuss von DLC von verschiedenen Gruppen untersucht. Ziel war es hier, intrinsische Verspannungen zu reduzieren oder die elektrische Leitfähigkeit unabhängig von den mechanischen Eigenschaften zu erhöhen. Dabei erkannte man deutliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen DLC-Typen [34, 35]. Im Fall von ta-C tritt eine rapide Reduktion der Dichte auf, die mit der Umwandlung von sp^3 - zu sp^2 -hybridisierten Bindungsstrukturen einhergeht [36]. Bei wasserstoffhaltigem a-C:H treten ähnliche Effekte auf, aber in deutlich geringerem Ausmaß. Vor allem bei niedrigen Fluenzen wird zunächst Wasserstoff abgespalten, was offensichtlich zu einer Verzögerung des Graphitisierungsprozesses führt [37, 38].

Betrachtet man die einzelnen Forschungsarbeiten zusammenfassend, wird klar, dass eine gezielte Polymer-zu-DLC-Transformation durch Ionenbeschuss möglich und technisch realisierbar ist. Die Fluenz ist dabei der maßgebliche Parameter für die PDT. Ein gewisser optimaler Wert darf hier offenbar nicht überschritten werden, da das entstandene a-C:H bei weiterem Ionenbeschuss degradiert. Ein entscheidender Effekt der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung scheint der Wasserstoffaustritt zu sein, da er sowohl bei der Implantation in Polymere als auch in a-C:H eine Rolle spielt. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Ionen-Festkörper-Wechselwirkung zunächst im Allgemeinen besprochen und dann in Abschnitt 2.7 speziell auf die Abspaltung und Rekombination von Wasserstoff eingegangen.

2.4 Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

Die Grundlage der DLC-Herstellung ist der Beschuss eines Festkörpers mit energetischen Ionen.¹ Die Wechselwirkung zwischen Ion und Festkörper besteht in einem Bremsvorgang, bei dem das Ion sukzessive Energie abgibt bis es zur Ruhe kommt und eingelagert wird. Diese Abbremsung und daraus resultierende sekundäre Effekte bestimmen die Eigenschaften des entstehenden Materials.

Der Energieverlust des Ions entlang der im Festkörper zurückgelegten Strecke kann in zwei voneinander unabhängige Beiträge aufgeteilt werden, den elektronischen und den nuklearen Energieverlust.

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_e + \left. \frac{dE}{dx} \right|_n \quad (2.1)$$

Da der Energieverlust in beiden Fällen proportional zur Atomdichte n des Materials ist, definiert man mit S_n und S_e das Bremsvermögen bzw. die Bremskraft als den Proportionalitätsfaktor zwischen Energieverlust und Dichte.

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = n \cdot S_e, \quad \left. \frac{dE}{dx} \right|_n = n \cdot S_n \quad (2.2)$$

Häufig werden diese Variablenbezeichner analog auch für den Energieverlust selbst verwendet und enthalten dann bereits die Dichte.² Die Bedeutung wird in der Regel aus dem Zusammenhang klar.

Elektronische Abbremsung

Der elektronische Energieverlust wird durch die inelastische Streuung des Ions an den Elektronen verursacht und hängt stark von der Ordnungszahl und der Energie des Ions ab. Ionen haben in der Regel höhere Energien als typische Elektronenbindungsenergien, weshalb die Elektronen des Festkörpers als freies Elektronengas betrachtet werden können. Nach Lindhard, Scharff und Schiøtt (LSS) bewirkt das Ion eine Polarisation des Elektronengases und wird in Folge der daraus resultierenden Coulomb-Wechselwirkung abgebremst [39]. Das Bremsvermögen steigt proportional zu \sqrt{E} und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$S_e(E) = \frac{4a_0}{h} \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \sqrt{\frac{2E}{M_1}} \quad (2.3)$$

Das Bremsvermögen hängt also stark von den Ordnungszahlen Z_1 und Z_2 der Stoßpartner ab. M_1 steht für die Masse des Ions, a_0 repräsentiert den Bohr-Radius und h das

¹Auch einige der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden basieren hierauf.

²so auch in dieser Arbeit

Plancksche Wirkungsquantum. Diese Form der elektronischen Abbremsung gilt nur für Ionengeschwindigkeiten kleiner als $c/137$. Bei höheren Energien wird der Impulsübertrag auf Elektronen relevant und es muss die Bethe-Bloch-Theorie angewendet werden [40, 41]. In diesem Bereich fällt das Bremsvermögen mit $\ln(E)/E$ ab und ist durch die nichtrelativistische Bethe-Formel gegeben.

$$S_e(E) = \frac{4\pi e^4 n}{m_e} \frac{Z_1^2 Z_2 M_1}{E} \ln\left(\frac{E}{I}\right) \quad (2.4)$$

Dabei ist m_e die Elektronenmasse und I eine charakteristische Anregungsenergie, die nach Bloch mit $I \approx 10 \text{ eV} \cdot Z_2$ abgeschätzt werden kann. Wenn die Energie des Ions so groß ist, dass auch relativistische Effekte nicht mehr vernachlässigt werden können, müssen entsprechende Korrekturfaktoren eingeführt werden und das Bremsvermögen steigt wieder an. Der Verlauf des elektronischen Bremsvermögens über den gesamten Bereich relevanter Ionenenergien mit den einzelnen Abschnitten ist in Abbildung 2.3 qualitativ dargestellt.

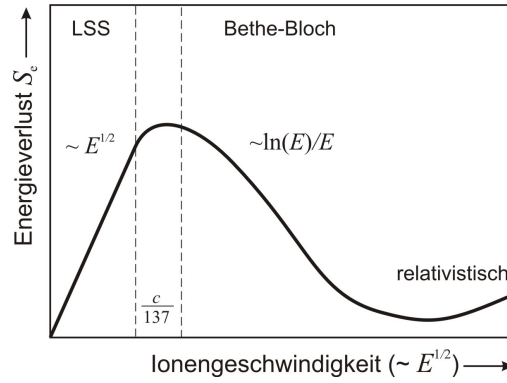


Abb. 2.3 Verlauf des elektronischen Energieverlusts mit zunehmender Ionengeschwindigkeit.

Der Übergang zwischen dem LSS-Bereich und dem Bethe-Bloch-Regime der elektronischen Bremskraft ist nicht näher definiert. Biersack verwendet daher für seine Computersimulation TRIM (siehe unten) die Interpolation

$$S_e = \left(\frac{1}{S_{LSS}} + \frac{1}{S_{Bethe}} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

mit zusätzlichen Anpassungen an experimentelle Daten [42]. Ein weiteres Problem stellt die Abbremsung in mehrelementigen Materialien dar, denn die genannten Modelle beschreiben nur einelementige Festkörper. Eine gute Näherung kann mit der Bragg-Regel erzielt werden, nach der sich der elektronische Energieverlust in einem

N -elementigen Material aus der Summe der einzelnen Bremskräfte S_i ($i = 1 \dots N$), gewichtet mit der jeweiligen Element-Atomdichte n_i ($\sum n_i = n$), ergibt.

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \sum_{i=1}^N n_i \cdot S_i \quad (2.6)$$

Bei kovalent gebundenen Materialien mit hohen Anteilen an leichten Elementen (H, C, N, O, ... Cl), also insbesondere bei Polymeren und DLC, ist die Bragg-Regel aber sehr ungenau. Ziegler hat daher eine Methode entwickelt, mit der aus den Bindungen des Moleküls ein Korrekturfaktor für die Bragg-Regel ermittelt werden kann [43]. Auch diese Korrektur und zusätzliche Anpassungen an experimentelle Daten werden in TRIM verwendet.

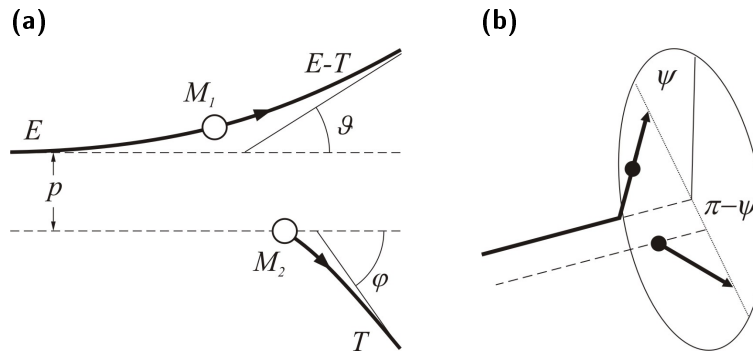


Abb. 2.4 Der binäre Stoß zweier geladener Teilchen.

Nukleare Abbremsung

Der nukleare Energieverlust kommt durch elastische Stöße des Primärions mit Atomen des beschossenen Festkörpers („Target“) zustande. Der Stoßvorgang ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die beim Stoß übertragene Energie T hängt von der Energie E des Ions und vom Streuwinkel θ im Schwerpunktsystem³ der beiden Massen M_1 und M_2 ab.

$$T = E \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (2.7)$$

Maßgeblich für den Streuvorgang ist das Wechselwirkungspotential der beiden Teilchen, indem es die minimale Annäherung der Stoßpartner und damit den Streuwinkel in Abhängigkeit vom Stoßparameter p bestimmt. Da Ionen und Atome aus einem positiven Kern und einer negativen Ladungswolke bestehen, wirkt beim Stoß ein abgeschirmtes Coulomb-Potential, das erst für sehr hohe Teilchenenergien in das klassi-

³Für den Winkel im Laborsystem gilt $\tan \vartheta = \sin \theta / (\cos \theta + M_1/M_2)$.

sche Coulomb-Potential übergeht. Die Abschirmung der Kernladung und die Wechselwirkung der Elektronenhüllen kann durch eine charakteristische Abschirmlänge a beschrieben werden, die von den Ordnungszahlen der Stoßpartner Z_1 und Z_2 abhängt. Es wurde eine Vielzahl von Modellen vorgeschlagen, um die Abschirmung zu beschreiben. Inzwischen hat sich aber das von Ziegler, Biersack und Littmark (ZBL) entwickelte „universelle Potential“ durchgesetzt, das auf einer großen Menge von experimentellen Daten basiert. Eine ausführliche Diskussion hierzu ist in [44] zu finden. Die Abschirmlänge für dieses Potential lautet

$$a_{\text{ZBL}} = \frac{0,8853a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}}. \quad (2.8)$$

Basierend auf dem universellen Potential und dem damit verknüpften Formalismus kann der Energieübertrag bei jedem Stoß berechnet werden. Dieses Vorgehen liegt gängigen Computersimulationen wie TRIM zugrunde und wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben. Die analytische Berechnung von S_n erfolgt durch Integration des Energietransfers über alle möglichen Stoßparameter p

$$S_n(E_0) = \int_0^\infty T 2\pi p dp. \quad (2.9)$$

Eine approximative Lösung dieses Integrals auf Basis des universellen Potentials ist ebenfalls in [44] beschrieben.

2.5 Simulation des Ionentransports in Festkörpern – TRIM & TRIDYN

Einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Ionenimplantation in Festkörper lieferte die Computersimulation TRIM (*transport of ions in matter*) und damit einhergehende Entwicklungen, die von Ziegler, Biersack und Littmark erarbeitet wurden [44]. Im Folgenden wird die Funktionsweise von TRIM kurz zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung ist in [42, 44, 45] zu finden.

Ausgangspunkt für die Simulation ist die Annahme, dass der Weg eines Ions im Festkörper näherungsweise als eine Abfolge von binären Kollisionen betrachtet werden kann. In Abbildung 2.4 ist ein solcher Stoßvorgang schematisch dargestellt. Bei jedem dieser elastischen Stöße überträgt das Ion einen Teil seiner Energie an das getroffene Atom. Zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen tritt zusätzlich ein kontinuierlicher Energieverlust durch elektronische Abbremsung auf. Zur Berechnung des Energieverlusts dienen die im letzten Abschnitt vorgestellten Grundlagen. Hat das Ion seine gesamte Energie an den Festkörper abgegeben, kommt es zur Ruhe.

Bei TRIM handelt es sich um eine Monte Carlo Simulation, da es jeden Stoß mit einem Targetatom auf Basis von Zufallszahlen berechnet. Der Festkörper wird dabei

als amorphes Kontinuum betrachtet, die einzelnen Atome sitzen also nicht auf festen Gitterplätzen, sondern sind zufällig im Volumen verteilt. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen ergibt sich aus der Atomdichte n des Materials und entspricht dem mittleren Atomabstand $r_0 = n^{-1/3}$. Für jeden Stoß wird ein zufälliger Stoßparameter $p \in [0, r_0]$, sowie ein zufälliger Azimutwinkel $\psi \in [0, 2\pi]$ bestimmt. Enthält das Target mehr als ein Element, wird außerdem auf Basis der Elementkonzentrationen ausgewürfelt mit welcher Atomsorte das Ion zusammentrifft. Aus den Zufallswerten wird die neue Flugrichtung des Ions und der Energieübertrag T berechnet. Bevor der nächste Stoß stattfindet, wird die Ionenenergie um T reduziert und zusätzlich wird der elektronische Energieverlust entlang der Flugstrecke r_0 abgezogen.

Wurde bei dem Stoß genug Energie übertragen, um das getroffene Atom aus seinem Bindungsplatz zu lösen, kann sich dieses Atom ebenfalls als neues Projektil durch den Festkörper bewegen. Alle auf diese Art erzeugten Rückstoßatome (*recoils*) werden in einer Liste zur späteren Verarbeitung zwischengespeichert. Nachdem das primäre Ion zur Ruhe gekommen ist, wird für jedes der erzeugten Recoils die gleiche Prozedur vollzogen bis die Liste vollständig abgearbeitet ist und somit die gesamte Stoßkaskade berechnet wurde.

Da es sich bei der Ionenimplantation um einen statistischen Prozess handelt, muss eine große Zahl von Kaskaden simuliert werden, um zum Beispiel die Reichweitenverteilung der Ionen zu ermitteln. Durch die Berechnung der Recoils wird auch deren Verteilung ermittelt und darüber hinaus lassen sich weitere Effekte wie das Sputtern simulieren. Während der Simulation werden dazu kontinuierlich die relevanten Daten gespeichert, um am Ende ausgewertet werden zu können. Ein typischer Programmablauf ist in Abbildung 2.5 anhand eines Flussdiagramms dargestellt.

Ein wesentlicher Effekt der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung, nämlich die Schädigung des Festkörpers bei hohen Fluenzen, wird in TRIM nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund haben Möller und Eckstein eine dynamische Version von TRIM mit dem Namen TRIDYN entwickelt, welche die sukzessive Änderung des Materials in die Simulation einbezieht [45]. Das Target wird weiterhin als Kontinuum behandelt, jedoch wird es in mehrere Lagen unterteilt. Im Verlauf der Simulation werden durch Stoßprozesse einzelne Atome aus den Lagen entfernt oder hinzugefügt. Nachdem eine Stoßkaskade vollständig berechnet wurde, wird die Dichte und Dicke jeder Lage entsprechend der veränderten Atomzahl angepasst. Bei der Berechnung der nächsten Kaskade werden die Veränderungen am Target dann berücksichtigt. In Abbildung 2.6 ist der erweiterte Programmablauf dargestellt, wobei die Kaskadenberechnung dem Ablauf in Abbildung 2.5 entspricht.

Zur Behandlung der Materialänderung führt TRIDYN eine dynamische Relaxation des Targets aus, die im Folgenden kurz erläutert wird. Das Target wird in eine Anzahl Lagen N_L unterteilt, die mit dem Index i durchnummeriert sind. Jede Lage wird durch eine Dicke x_i , eine Atomdichte n_i und die Anteile der enthaltenen Elemente c_{ij} ($\sum_j c_{ij} = 1$) repräsentiert. Die Zahl der enthaltenen Elemente N_E entspricht der Zusam-

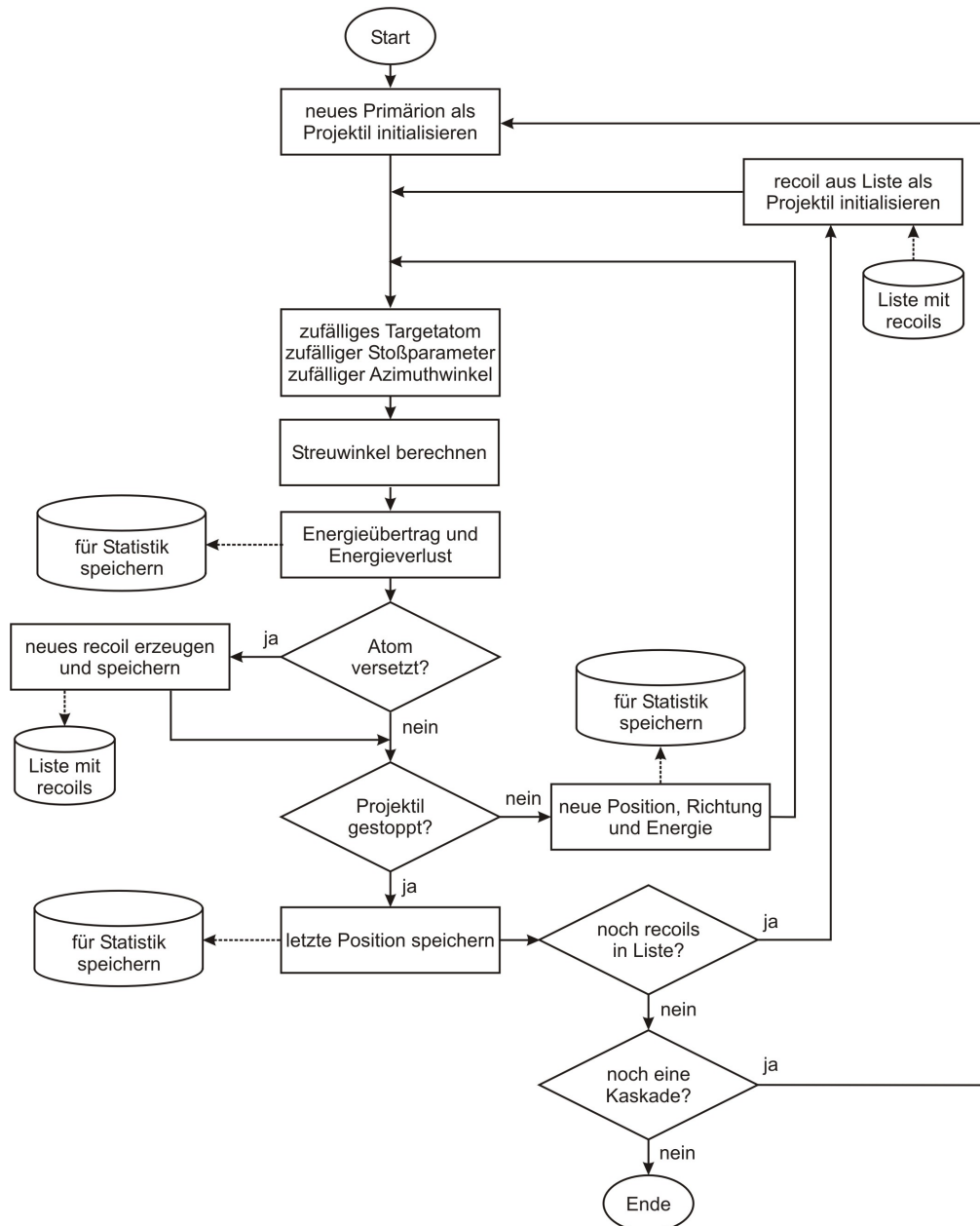


Abb. 2.5 Vereinfachte Darstellung des Programmablaufs von TRIM.

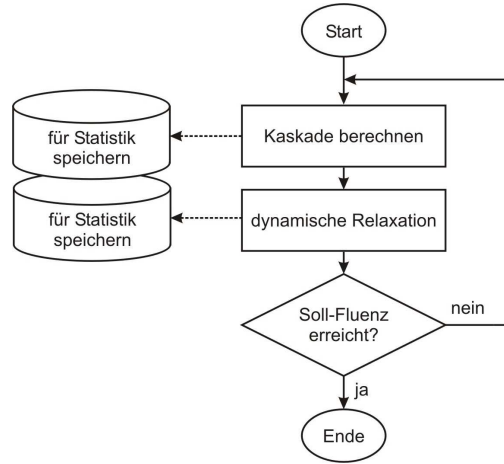


Abb. 2.6 Vereinfachter Programmablauf von TRIDYN.

mensetzung des Targetmaterials plus 1 für das implantierte Ion. Durch Versetzungen ändert sich die Anzahl der Atome jeder Spezies j in der Lage i um ΔN_{ij} . Da in TRIDYN jedes Primärion ein Fluenz-Inkrement $\Delta\Phi$ repräsentiert, entspricht das einer Änderung der Flächenbelegung um $\Delta N_{ij} \cdot \Delta\Phi$. Die neue Flächenbelegung jedes Elements lautet dann

$$A_{ij} = n_i \cdot x_i + \Delta N_{ij} \cdot \Delta\Phi. \quad (2.10)$$

Aus der veränderten Flächenbelegung kann die neue Zusammensetzung der Lage berechnet werden.

$$c_{ij} = A_{ij} / \sum_{k=1}^{N_E} A_{ik} \quad (2.11)$$

Im nächsten Schritt wird dem Material gestattet zu relaxieren, das heißt eine Dichte anzunehmen, die seiner neuen Zusammensetzung entspricht. Dazu wird die Lagendicke x_i an die atomaren Volumina der einzelnen Elementbestandteile, gegeben durch die inverse Atomdichte des reinen Elements n_{0j} , angepasst.

$$x_i = \sum_{j=1}^{N_E} A_{ij} n_{0j}^{-1} \quad (2.12)$$

Aus der Summe der einzelnen Lagendicken kann ermittelt werden, ob sich die Oberfläche des Targets zurückzieht oder ob sich das Material ausdehnt. Um bei starken Änderungen eine gleichmäßige Unterteilung des Targets aufrecht zu erhalten, werden Lagen aufgespalten, wenn sie auf eine Dicke größer als das 1,5-fache ihrer Ausgangsdicke x_0 anschwellen. Schrumpft eine Lage auf weniger als $0,5 \cdot x_0$, wird sie mit einer benachbarten Lage vereinigt.

Durch dieses Vorgehen ermöglicht TRIDYN die Simulation von Ionenimplantationen mit hoher Fluenz unter realistischeren Bedingungen als TRIM. Dennoch bleiben einige Effekte unberücksichtigt. So wird das atomare Volumen n_{0j}^{-1} eines Elements auf die Atomdichte des reinen Materials zurückgeführt. Dies ist aber für gasförmige Elemente nicht möglich, so dass hier Abschätzungen gemacht werden müssen. Des Weiteren kann sich durch Ionenimplantation eine Phase bilden (z.B. Oxide), die eine stark abweichende Dichte aufweist. In Bezug auf die Ionenimplantation in Polymere werden die zwei wesentlichen Vorgänge, der Wasserstoffaustrieb und die Änderung der Bindungskonfiguration, durch TRIDYN nicht berücksichtigt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das Simulationsprogramm POLDENS entwickelt, das TRIM bzw. TRIDYN um diese Effekte ergänzt.

2.6 Atomare Umordnungsvorgänge durch thermal Spikes

Das Konzept des thermal Spikes wurde ursprünglich von Seitz und Köhler eingeführt [46], um die Vorgänge während der Thermalisierungsphase unmittelbar nach dem Einschlag eines Ions in einen Festkörper zu beschreiben. Es wurde später von Vineyard [47] erweitert und schließlich von Hofsäss [23] aufgegriffen, um das Wachstum von DLC zu modellieren. Als thermal Spike wird der Übertrag einer gewissen Energiemenge Q des eintreffenden Ions auf das Atomgitter in Form von Schwingungen (Phononen) verstanden, wobei der Energieübertrag zeitlich und räumlich derart konzentriert stattfindet, dass eine Umordnung der Atomstruktur innerhalb eines begrenzten Volumens V möglich ist. Das ursprüngliche Konzept beschreibt den Festkörper als Kontinuum, obwohl die Wechselwirkung mit dem Ion auf atomarer Ebene abläuft. Dennoch lassen sich damit kritische Dimensionen, Zeitskalen und Energiedichten abschätzen, um z.B. die Anzahl thermisch aktivierter Umordnungsvorgänge zu ermitteln. Man kann einen thermal Spike sowohl als sphärisch als auch als zylindrisch betrachten. Seitz und Köhler gingen zunächst von der Kugelform aus, die Zylinderform wurde von Vineyard im Detail beschrieben und schließlich von Hofsäss an sein Wachstumsmodell angepasst.

Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten D kann die Ableitung der thermischen Energie Q nach Fourier mit $\vec{J} = -D \text{ grad } T$ anhand eines Temperaturgradienten beschrieben werden. D ergibt sich dabei aus der Wärmeleitfähigkeit C , der spezifischen Wärme c und der Dichte ρ als $D = C/(c\rho)$ [48]. Beachtet man die Energieerhaltung, gelangt man zur Kontinuitätsgleichung $\partial T/\partial t = D \text{ div grad } T$. Die Lösung dieser Gleichung für einen sphärischen thermal Spike lautet dann

$$T(r,t) = \frac{Q}{8\pi^{3/2}c\rho} \frac{1}{(Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (2.13)$$

wobei $T(r,t)$ die Temperatur zur Zeit t in der Entfernung r vom Ursprung des thermal

Spikes angibt. Diese Darstellung gilt genau genommen nur, wenn die Diffusionslänge \sqrt{Dt} groß gegenüber dem atomaren Abstand ist. Der Atomabstand in Diamant beträgt 0,154 nm, in Graphit 0,142 bis 0,335 nm [49], der mittlere Atomabstand r_0 in DLC liegt somit ebenfalls in diesem Bereich. Man erhält jedoch $\sqrt{Dt} \approx 0,3$ nm für typische Werte von D und t [23], so dass Gleichung (2.13) nur eine qualitative Abschätzung liefern kann. Da thermische Energie nicht in ein Volumen mit einem Durchmesser kleiner r_0 eingebracht werden kann, ist es außerdem sinnvoll, eine Startzeit $t_0 = r_0^2/4D$ für den thermal Spike festzulegen, bei der die Ausdehnung des Spikes einem Atomabstand entspricht.

Die thermische Energie, die den Atomen während der Dauer des thermal Spike (typischerweise 1 ps) zur Verfügung steht, erlaubt atomare Umordnungen mit einer Rate von

$$v = v_0 e^{-E'/kT}. \quad (2.14)$$

Dabei ist E' die Aktivierungsenergie und v_0 eine Anklopftrate, die mit typischen Phononenfrequenzen gleichzusetzen ist. Für ein Material mit der Atomdichte n_0 erhält man somit die gesamte Zahl atomarer Umordnungen während eines thermal Spikes n_T durch Integration:

$$n_T = \int_0^\infty 4\pi n_0 r^2 \int_{t_0}^\infty v_0 e^{E'/kT(r,t)} dt dr \quad (2.15)$$

Seitz und Köhler lösten (2.15) unter der vereinfachenden Annahme die Temperatur am Ort r sei bis zu dem Zeitpunkt $t = r^2/4D$ gleich 0 und danach näherungsweise gleich dem Vorfaktor in (2.13). Der so erhaltene Ausdruck

$$n_T \approx 0,016 \cdot p \left(\frac{Q}{E'} \right)^{5/3} \quad (2.16)$$

mit dem konstanten Parameter $p \approx 1 - 10$ stimmt gut mit numerischen Lösungen von (2.15) überein, solange die anfängliche Energieverteilung punktförmig ist. Eine Ionen-trajektorie führt aber eher zu einer linienförmigen Verteilung, weshalb ein zylinderförmiger thermal Spike in diesem Fall besser geeignet ist.

Hofsäss wählt als Parameter zur Beschreibung des zylinderförmigen thermal Spike die Energiedichte ρ_E anstelle der Temperatur. Stellt man mit ρ_E wieder die Kontinuitätsgleichung auf und integriert diesmal in Zylinderkoordinaten erhält man für die zeit- und ortsabhängige Energiedichte

$$\rho_E(r,t) = \frac{Q}{4\pi L D t} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (2.17)$$

wobei r hier den Radius des Zylinders und L dessen Länge beschreibt. Nun lässt sich wie beim sphärischen thermal Spike unter Verwendung von Gleichung (2.14) und durch

Integration über r und t die Anzahl an atomaren Umordnungen n_T berechnen. Mit der zu Seitz und Köhlers Ansatz analogen Vereinfachung erhält man

$$n_T \approx \frac{v_0}{4\pi\rho LD} \left(\frac{Q}{E'} \right)^2 \quad (2.18)$$

mit der Atomdichte ρ . Hofsäss verwendet in seinen Berechnungen die transversal optische Phonenfrequenz von Diamant $v_0 = 4 \cdot 10^{13}$ Hz. Durch eine Abschätzung aus der Schallgeschwindigkeit in DLC und der mittleren freien Weglänge von Phononen, die er mit dem mittleren Atomabstand gleichsetzt, erhält er für die Diffusionskonstante $D \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$. Als Länge L des thermal Spikes verwendet er die mit TRIM berechnete Ionenreichweite.

In seinen weiteren Überlegungen gelangt Hofsäss zu dem Schluss, dass Gl. 2.18 um den Einfluss der Kaskadenausdehnung σ erweitert werden muss, da diese die räumliche Verteilung der thermischen Energie bestimmt. Sobald Rückstoßatome erzeugt werden, übersteigt der Spikequerschnitt den mittleren Atomabstand deutlich. Berücksichtigt man dies in der Herleitung von Gl.2.18, kommt ein Exponentialfaktor hinzu und man erhält

$$n_T \approx \frac{v_0}{4\pi\rho LD} e^{-\sigma^2/\sigma_c^2} \left(\frac{Q}{E'} \right)^2, \quad (2.19)$$

wobei σ_c eine charakteristische Breite ist, die etwa dem doppelten Atomabstand entspricht und näherungsweise als energieunabhängig betrachtet werden kann. Diese charakteristische Breite hat ein thermal Spike, wenn keine Rückstoßatome gebildet werden bzw. wenn jedes Rückstoßatom als eigener thermal Spike betrachtet wird.

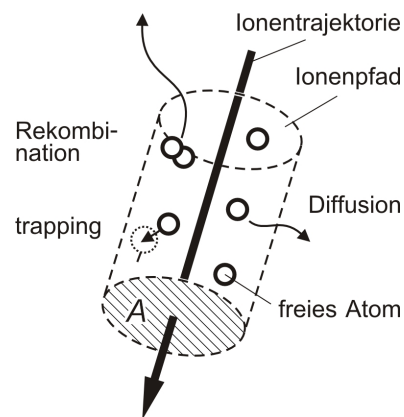
Um beurteilen zu können, ob die Umordnungsprozesse in einem thermal Spike für die Strukturbildung und -änderung relevant sind, muss n_T mit der Anzahl von Kollisionen in der Stoßkaskade verglichen werden. Hofsäss zeigte für die Implantation von C^+ in ta-C, dass unterhalb von 20 keV die Umordnung in thermal Spikes dominiert und oberhalb dieser Energie an Bedeutung verliert. Des Weiteren muss die Zahl der umgeordneten Atome im Volumen des thermal Spikes mit der Zahl aller Atome in diesem Volumen n_s verglichen werden. Das Verhältnis n_T/n_s wird damit laut Hofsäss zum entscheidenden Parameter für das Wachstum von DLC.

2.7 Abspaltung, Rekombination und Ausdiffusion von Wasserstoff

Ein wesentlicher Effekt von Ionenbeschuss auf Polymere im Speziellen und alle wasserstoffhaltigen Materialien im Allgemeinen ist die sukzessive Reduktion des Wasserstoffanteils mit zunehmender Fluenz. Dieser Effekt kann erwünscht sein, wie bei der Polymer-zu-DLC-Transformation, er kann aber auch nachteilig sein wie zum Beispiel bei der Bestimmung des Wasserstoffanteils durch Ionenstrahl-Analysemethoden (siehe Kapitel 4.2). Im Folgenden wird das in den letzten zwei Jahrzehnten entstandene Modell zur Beschreibung des ioneninduzierten Wasserstoffaustriebs vorgestellt und die für die Polymer-zu-DLC-Transformation relevanten Gesichtspunkte diskutiert. Vor allem wird erörtert, inwieweit sich das Modell in eine Computersimulation (siehe Kapitel 5.4) übertragen lässt. Man wird sehen, dass das Modell im Bereich niederenergetischer Ionen mit vornehmlich nuklearer Abbremsung keine zufriedenstellende Beschreibung liefert und ein zusätzlicher Mechanismus eingeführt werden muss.

Das in der Literatur anerkannte Modell zur Beschreibung des Wasserstoffaustriebs durch Ionenbeschuss wird häufig als *bulk molecular recombination model* bezeichnet und geht ursprünglich auf Adel et al. zurück, die den Ionenbeschuss von a-C:H untersuchten [50]. Es wurde später von verschiedenen Gruppen wieder aufgegriffen und verfeinert oder auf anderem Wege hergeleitet [51, 52, 53, 54].

Es wird davon ausgegangen, dass ein Ion entlang seines Pfades durch elektronische Anregung Wasserstoffatome abspaltet. Als Ionenpfad wird dabei ein begrenzter, zylinderförmiger Volumenbereich um die Trajektorie des Ions bezeichnet (siehe Abbildung). Abspaltene H-Atome können wieder an Fehlstellen gebunden werden (*trapping*), aus dem Pfad herausdiffundieren oder zu H_2 rekombinieren. Einmal gebildet können Moleküle nicht mehr getrapped werden und verlassen den Festkörper durch Diffusion. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass die Moleküle tatsächlich im Inneren des Materials gebildet werden und nicht erst an dessen Oberfläche, was eine Diffusion von atomarem Wasserstoff über weite Strecken voraussetzen würde [55]. Die typischerweise sehr kurzen Diffusionslängen von atomarem Wasserstoff werden im späteren Verlauf des Kapitels genauer betrachtet.



Voraussetzung für den Vorgang der Abspaltung und Rekombination ist, dass zwei H-Atome durch das gleiche Ion und innerhalb eines kritischen Volumens V_c entstehen, da die freien Atome sonst nach kurzer Zeit bzw. kurzen Diffusionslängen wie-

der an Fehlstellen gebunden werden. Aus der Zahl der möglichen Atompaare und den Wahrscheinlichkeiten für Abspaltung P_a und Rekombination P_r lässt sich schließlich die Wasserstoff-Verlustrate bestimmen, also die Änderung der Wasserstoffdichte ρ_H mit der Fluenz Φ .

$$\frac{d\rho_H}{d\Phi} = -P_a^2 P_r A \rho_H (V_c \rho_H - 1) \quad (2.20)$$

Wie man sieht, geht auch die Querschnittsfläche A des von der elektronischen Anregung betroffenen Bereichs, also der Querschnitt des Ionenpfades, in die Berechnung ein. Der Wasserstofffaustrieb wird somit durch eine Verlustratengleichung zweiter Ordnung und den Verlustquerschnitt $P_a^2 P_r A$ beschreiben. Man kann die Wahrscheinlichkeiten zu einem einzelnen Faktor $\kappa = P_a^2 P_r$ zusammenfassen und erhält dann als Lösung der Gleichung

$$\rho_H(\Phi) = \left[V_c + \left(\frac{1}{\rho_H(0)} - V_c \right) e^{-\kappa A \Phi} \right]^{-1}. \quad (2.21)$$

Die Wasserstoffdichte bzw. -konzentration kann nicht unter einen Wert von $1/V_c$ sinken, da keine Rekombination mehr möglich ist, wenn sich im Mittel nur noch ein H-Atom in V_c befindet. Adel beschreibt V_c als nicht näher definiertes „Segment“ des Ionenpfades und gibt für den kritischen Rekombinationsabstand $x_c = \sqrt[3]{V_c}$ einen Wert von 5,2 Å an. Dieser Wert erscheint sinnvoll, da er gut mit der Distanz übereinstimmt, nach der das Potential des H_2 -Moleküls signifikant abfällt [50]. Implizit folgt aus dieser Interpretation, dass die Diffusion freier H-Atome über längere Strecken praktisch ausgeschlossen ist.

In der bisher beschriebenen Form des Modells wird nicht erklärt, wie die Parameter V_c , κ und A mit den experimentellen Bedingungen der Ionenimplantation zusammenhängen. Adel schlug vor, V_c als allgemeingültige Konstante zu behandeln. Man wird im Folgenden jedoch sehen, dass dies nur eine gute Näherung ist. Für die Kinetik des Wasserstofffaustriebs ist aber vor allem das Produkt κA entscheidend, welches von der Ionenenergie abhängen sollte. Marree, der ebenfalls Gleichung 2.21 verwendete, um damit den Wasserstofffaustrieb aus Porphyrinen zu beschreiben [51], stellte fest, dass sich κA proportional zum elektronischen Energieverlust S_e des Ions im entsprechenden Material verhält. Er legte jedoch $\kappa = 1$ fest und leitete A aus dem Streuquerschnitt für Ionen an Elektronen her, indem er den maximalen Stoßparameter b_{\max} als Radius interpretierte und $A = \pi b_{\max}^2$ setzte. Der Stoßparameter ist gegeben durch

$$b_{\max} = \frac{2Z_{\text{eff}}e^2}{\sqrt{2mv^2E'}} \quad (2.22)$$

mit der Geschwindigkeit v und der effektiven Ladungszahl Z_{eff} [44] des Ions sowie der Aktivierungsenergie für H-Abspaltung $E' \approx 10$ eV. Für Ionenenergien im MeV-Bereich ist b_{\max} bereits sehr klein, für keV-Ionen sinkt es deutlich unter den mittleren Atomabstand. Dementsprechend musste Marree eine starke Energieabhängigkeit von V_c annehmen, um Gleichung 2.21 an seine Messdaten anzupassen.

Maree bezeichnete den Effekt von Sekundärelektronen als vernachlässigbar, jedoch konnte de Jong kurz darauf zeigen, dass dies nicht der Fall ist [52]. Er schätzte die mittlere Energie w_m der durch das Ion erzeugten Sekundärelektronen ab und fand beispielsweise $w_m = 37$ eV für $^4\text{He}^+$ Ionen mit 2 MeV Energie. Da typischerweise nur etwa 10 eV zur Ionisation in einem Festkörper nötig sind, reicht die Energie der Sekundärelektronen folglich aus um Wasserstoffatome abzuspalten. Aus der mittleren Energie der Elektronen kann deren Reichweite wie folgt abgeschätzt und als effektiver Radius r_{eff} des Ionenpfades betrachtet werden:

$$r_{\text{eff}} = \frac{k}{\rho} w_m^\alpha, \quad (2.23)$$

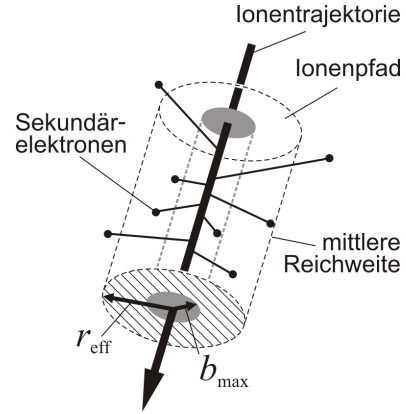
mit den Parametern $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^{-2}\text{keV}^{-\alpha}$ und $\alpha = 1,079$. Außerdem geht die Dichte des Materials ρ in die Berechnung ein. Darüber hinaus korrelierte er die Abspaltungs- und Rekombinationswahrscheinlichkeit κ mit der Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen. Beide Abschätzungen behalten ihre Gültigkeit aber nur im Bereich des Bethe-Bloch-Regimes der elektronischen Bremskraft, wo sie eine ähnliche Abhängigkeit von der Energie des Ions zeigen wie S_e .

Neben den Überlegungen zur Energieabhängigkeit von κA erweiterte de Jong auch das Modell von Adel beziehungsweise Maree um den Effekt der Diffusion mit anschließender Rekombination. Er stellte dazu die konkurrierenden Ratengleichungen für Rekombination und Trapping mit den Koeffizienten k_1 und k_2 auf und erhielt als Ergebnis

$$\rho_H(\Phi) = \left[V_c + \frac{k_1}{k_2 \rho_T} + \left(\frac{1}{\rho_H(0)} - V_c - \frac{k_1}{k_2 \rho_T} \right) e^{-\kappa A \Phi} \right]^{-1}. \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet ρ_T die Konzentration von möglichen Traps für die Bindung eines freien H-Atoms. Effektiv bewirkt die Diffusion also eine Erweiterung des kritischen Rekombinationsvolumens in Abhängigkeit von der Trap-Dichte.⁴

Es ist naheliegend davon auszugehen, dass die Trapdichte sich ändert, wenn der Wasserstoff mit zunehmender Fluenz immer weiter ausgetrieben wird. In der Modellierung von de Jong wird dieser Aspekt nicht berücksichtigt. Taniike schlägt daher in seinem Artikel vor, die Erhöhung der Trapdichte mit $k_2 \rho_T \equiv k_3 \rho_0 / \rho$ zu beschreiben [56]. Sein Ansatz führt zu einem sehr komplexen Formalismus, der aber keine nennenswerte Verbesserung des Modells gegenüber Gleichung 2.24 darstellt. Da der Term $k_1 / (k_2 \rho_T)$ je-



⁴Gleichung 2.24 gilt nur für $\rho_H V_c > 1$, darunter kommt der Wasserstoffaustritt nicht vollständig zum Erliegen, sondern kann kontrolliert durch $k_1 / (k_2 \rho_T)$ weiterhin in geringem Maße stattfinden [52].

doch letztendlich nur eine Materialabhängigkeit von V_c beschreibt, war dies auch nicht zu erwarten.

Eine weniger offensichtliche, aber bedeutsamere Materialabhängigkeit liegt dagegen im Parameter der Wasserstoffaustriebskinetik κA verborgen. Zwar ist diese teilweise durch die Materialabhängigkeit der elektronischen Bremskraft gegeben, aber eine darüber hinausgehende Abhängigkeit wurde in den bisher beschriebenen Arbeiten nicht erkannt, da immer mit dem gleichen Material gearbeitet wurde. Ein Vergleich der verschiedenen Arbeiten wird möglich, wenn man die bereits mehrfach erwähnte und experimentell bestätigte Proportionalität zur elektronischen Bremskraft in folgender Definition umsetzt:

$$\kappa A \equiv \frac{S_c}{\epsilon_c}. \quad (2.25)$$

Aus dem so eingeführten Proportionalitätsfaktor erhält man den neuen Parameter ϵ_c der als kritische Energiedichte interpretierbar ist. Ermittelt man den Wert dieses Parameters für die von den verschiedenen Autoren beschriebenen Materialien, so stellt man eine gewisse Systematik fest. Wurden Polymere zur Untersuchung des Wasserstoffaustriebs verwendet, liegt der Wert von ϵ_c immer bei etwa $3\text{-}30 \text{ eV}/\text{\AA}^3$. Für das von Adel untersuchte a-C:H liegt der Wert dagegen im Bereich von $60\text{-}200 \text{ eV}/\text{\AA}^3$. Eine Auflistung der einzelnen Werte mit der jeweiligen Referenz ist in Tabelle 2.2 zu finden.

Eine mögliche Erklärung dieses Unterschieds könnte in der voneinander abweichenden Mikrostruktur der beiden Materialklassen liegen, also Polymere im Gegensatz zu diamantähnlichem Kohlenstoff. Während Polymere einen relativ hohen Anteil an Wasserstoff bei gleichzeitig geringer Dichte aufweisen, ist bei a-C:H das Gegenteil der Fall. Auch das Verhältnis von sp^2 - zu sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff kann sehr unterschiedlich sein und vor allem bei a-C:H ist ein hoher Anteil an π -Bindungen typisch.⁵ Da die Abspaltung von H-Atomen vor allem durch Sekundärelektronen bewirkt wird, kann vermutet werden, dass die Abspaltungswahrscheinlichkeit mit dem Wasserstoffgehalt und der Elektronendichte skaliert. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist dagegen um so höher, je geringer die Trapdichte ist, welche wiederum in erster Näherung durch den sp^2 -Anteil des Materials gegeben ist. Beides würde für deutlich niedrigere kritische Energiedichten bei Polymeren sprechen.

Die eben beschriebene These findet teilweise Bestätigung in einem Experiment von Som und Mitarbeitern [59]. Hier wurden DLC-Schichten mit Dichten im Bereich von $1,4$ bis $2,7 \text{ g/cm}^2$ und Wasserstoffanteilen⁶ im Bereich von $2\text{-}18 \text{ at\%}$ hergestellt und anschließend mit $1,5 \text{ MeV He}^+$ beschossen. Schließlich wurde Gleichung 2.24 an den durch ERDA ermittelten Verlauf der Wasserstoffkonzentration angepasst. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Austriebskinetik von der Mikrostruktur der verschiedenen Materialien beobachtet und auf die unterschiedlichen Wasserstoffanteile zurückgeführt.

⁵siehe auch Abbildung 2.1 auf Seite 7 bzw. Tabelle 2.1 auf Seite 8 und entsprechende Referenzen

⁶aus Angaben im Artikel berechnet

Tab. 2.2 Zu mehreren Arbeiten über den Austrieb von Wasserstoff aus Materialien mit unterschiedlicher Mikrostruktur wurde die kritische Anregungsenergie ϵ_c gemäß Gl. 2.25 berechnet.

Autor	Material	ρ g/cm ²	$c[H]$ at%	e^- -Dichte 10 ²³ /cm ³	Ion	Energie MeV	S_e eV/Å	ϵ_c eV/Å ³
Maree [51]	Zink-Porphyrin	1,35	35	4,19	He	2	19,7	8,4
					C	4	116,1	10,8
					N	6,4	135,2	12,4
					Si	10	280,2	9,9
					Si	20	293,1	13,6
					Cu	46	623,3	13,9
					Ag	48	783,9	13,3
					Ag	78	913,3	14,1
de Jong [52]	Palladium-Porphyrin	1,35	35	4,14	He	2	18,7 ^a	3,1
					He	4	11,8 ^a	4,9
					He	7,6	7,9 ^a	4,4
Baptista [57]	Photolack AZ-1350	1,3	44	4,15	I	4	140	3,9
					Xe	0,8	57	1,5
Ullersma [58]	a-Si ₈ C ₂ :H	1,6	40	4,94	Cu	46	467,6 ^a	6,2
Som [59]	KH ₂ PO ₄	2,3	25	6,92	He	1,5	27,0 ^a	1,6
Taniike [56]	PE	0,9	67	3,18	He	1,5	17,9	44,8
					B	4	69,0	34,5
					C	4	89,6	12,3
					C	5	86,4	36,0
					N	4,5	109,2	17,1
					O	4,6	128,9	2,6
					F	6	146,5	3,5
					Si	6	220,1	4,4
Adel [50]	a-C:H	$\sim 2^b$	20	$\sim 5^b$	H	0,5	6	60,0
					N	0,6	80	80,0
					N	3,5	155	62,0
					N	7	140	200,0
					Ne	1,6	160	64,0
					Ar	2,2	180	72,0
Som [59]	a-C:H	1,4	18	4,29	He	1,5	23,3 ^a	56,8
		1,9	10	5,78	He	1,5	31,0 ^a	11,3
		2,2	8	6,67	He	1,5	35,8 ^a	9,9
		2,7	2	8,14	He	1,5	43,3 ^a	4,5

^a nicht im Artikel angegeben, sondern mit TRIM 2006 berechnet

^b Werte wurden geschätzt

Die aus Soms Ergebnissen berechneten Werte für ϵ_c sind in Tabelle 2.2 eingetragen. Die kritische Energiedichte sinkt von 57 eV/\AA^3 bei der geringsten Dichte und dem höchsten H-Anteil auf etwa 5 eV/\AA^3 bei der höchsten Dichte und dem geringsten H-Anteil. In dem Artikel werden zwar keine Werte für den sp^2 -Anteil genannt, aber die angegebenen Härtewerte lassen vermuten, dass bei steigender Dichte der sp^2 -Anteil deutlich abnimmt. Betrachtet man lediglich den Wasserstoffanteil, würden Soms Ergebnisse der These einer höheren Abspaltungswahrscheinlichkeit bei höherem H-Anteil widersprechen. Führt man die Abspaltungswahrscheinlichkeit aber nicht auf den H-Anteil, sondern auf die Elektronendichte zurück, kehrt sich die Situation um. Darüberhinaus passt auch die Interpretation des sp^2 -Anteils als Trapdichte unter den oben beschriebenen Annahmen zu Soms Ergebnissen.

Aus diesen Ergebnissen muss geschlussfolgert werden, dass das *bulk molecular recombination model* keine verlässlichen Aussagen mehr liefert, wenn das Material aufgrund hoher Fluenzen fundamentale Änderungen seiner Mikrostruktur durchläuft. Genau dies ist aber der Fall bei der Polymer-zu-DLC-Transformation. Um den Transformationsprozess dennoch modellieren zu können, müsste ϵ_c für die jeweils vorliegende Mikrostruktur bestimmt werden. Es ist allerdings nicht möglich, auf Basis der in Tabelle 2.2 gegebenen Werte die Abhängigkeit der kritischen Energiedichte von der Trapdichte, der Wasserstoffkonzentration und der Elektronendichte quantitativ zu bestimmen.

Für die Simulation des Wasserstoffaustriebs stellt diese eine Einschränkung dar. Jedoch nimmt bei der Polymer-zu-DLC-Transformation der sp^2 -Anteil und damit die Trapdichte etwa im gleichen Maße zu wie die Dichte und damit auch die Elektronendichte⁷. Dadurch ändert sich ϵ_c möglicherweise weniger stark, als die gezeigten Ergebnisse vermuten lassen. Es könnte dann als näherungsweise konstant betrachtet werden und die Simulation sollte zeigen, wie gut diese Annahme ist. Die Auswahl konkreter Werte für ϵ_c ist in Kapitel 5 beschrieben.

2.8 Austrieb von Wasserstoff durch nukleare Effekte

Im letzten Abschnitt wurde die in der Literatur vertretene Beschreibung des Wasserstoffaustriebs in Form des *bulk molecular recombination model* im Detail erläutert. Dabei spielte der Energieeintrag durch elektronische Abbremsung eine entscheidende Rolle. Allerdings beschäftigt sich die überwiegende Mehrheit dieser Veröffentlichungen mit Ionenenergien im MeV-Bereich, wo die nukleare Abbremsung gegenüber der elektronischen vernachlässigbar ist. Optimale Energien für die Polymer-zu-DLC-Transformation bzw. typische Energien bei der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation liegen jedoch im Bereich von wenigen 10 keV. Hier können nukleare Effekte nicht länger ignoriert werden und müssen daher auch im Bezug auf den Wasserstoffaustrieb in

⁷s. Kap. 5.3

Betracht gezogen werden. Im Folgenden wird ein entsprechendes Modell vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und in der Computersimulation implementiert wurde.

Zunächst muss geklärt werden, in welchen Situationen es durch nukleare Stoßprozesse zum Verlust von Wasserstoff kommen kann. Abgesehen von der Rückstreuung bei sehr hohen Energien und von Sputterprozessen an der Oberfläche kann davon ausgegangen werden, dass so wie oben beschrieben wieder die molekulare Rekombination die zentrale Rolle spielt. Zur Erzeugung zweier Wasserstoffatome innerhalb eines kurzen Zeitraums und in geringem Abstand zueinander sind im Wesentlichen zwei Situationen vorstellbar: Entweder werden zwei H-Atome kurz nacheinander durch das

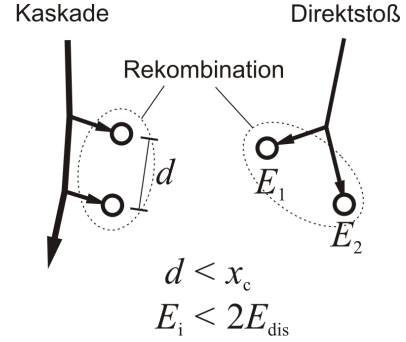
selbe Primärion angestoßen, oder ein rückgestreutes H-Atom wird durch die Kollision mit einem zweiten gestoppt (siehe Abbildung). In beiden Fällen kann die Rekombination nur unter bestimmten Bedingungen stattfinden. Zunächst muss der Energieübertrag im Stoß groß genug sein, um die Versetzungsenergie E_{dis} aufzubringen. Dann müssen sich die abgespaltenen Atome analog zum *bulk molecular recombination model* in einem Abstand d kleiner als der kritische Rekombinationsabstand x_c befinden. Darüber hinaus dürfen sich die Atome aber auch nicht zu schnell voneinander entfernen. Als Schwellenenergie zur Unterscheidung zwischen Interstitials, die rekombinieren können, und Projektilen, die weitere Stöße vollziehen können, bietet sich das Zweifache der Versetzungsenergie E_{dis} an.

Erfüllen zwei angestoßene H-Atome diese Bedingungen, können sie genauso behandelt werden wie in Abschnitt 2.7 beschrieben. Insbesondere die Überlegungen zu Diffusion und Trapping gelten auch hier. Da die Wahrscheinlichkeit für den Stoß mit einem H-Atom unabhängig von der Art des Projektils einfach durch den Wasserstoffanteil $c[\text{H}]$ gegeben ist, gilt für die Austriebsrate der H_2 -Moleküle

$$\frac{d\rho_{\text{H}}}{d\Phi} \propto c[\text{H}]^2. \quad (2.26)$$

Es liegt also auch hier ähnlich wie in Gleichung 2.20 eine Abhängigkeit zweiter Ordnung vor, so dass auch nukleare Effekte zu einer exponentiellen Abnahme des Wasserstoffanteils führen.

Die Implementierung dieser Vorgänge in der Simulation ist unproblematisch, da die binären Kollisionen ohnehin einzeln und im Detail berechnet werden und somit jederzeit Position und Energie der Rückstoßatome bekannt sind.



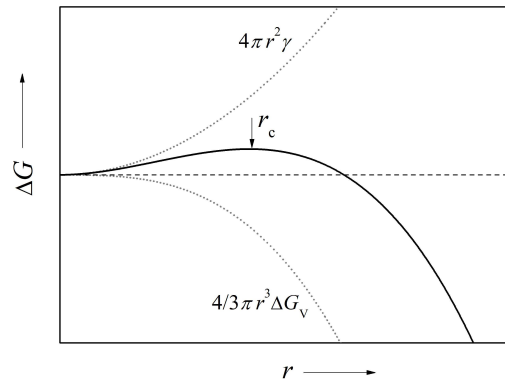


Abb. 2.7 Änderung der freien Energie bei der Keimbildung und beim Wachstum eines Nanopartikels.

2.9 Herstellung von Edelmetall-Kolloiden und Nanokompositen

Allgemein beschreibt man mit Kolloiden den Übergangsbereich zwischen homogenen Gemischen, also einer Mischung verschiedener Stoffe auf molekularer Ebene, und heterogenen Systemen, die aus makroskopisch unterscheidbaren Phasen bestehen. Häufig wird der Begriff im Zusammenhang mit Feststoffen in Form von Mikro- oder Nanopartikeln verwendet, die in einem Lösungsmittel dispergiert sind. Die chemischen und physikalischen Grundlagen zu Kolloiden sind ausführlich in [60, 61, 62] beschrieben. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit wesentlichen Gesichtspunkte für Nanopartikel in einer Dispersion zusammengefasst.

Zur Herstellung von kolloidalen Nanopartikeln können prinzipiell zwei Wege gewählt werden. Entweder zerkleinert man einen makroskopischen Ausgangsstoff auf die gewünschte Größe (*top down*) oder man lässt die Partikel aus molekularen/atomaren Bestandteilen wachsen (*bottom up*). Meistens wird, wie auch in dieser Arbeit, die bottom-up-Methode verwendet, da sie weniger aufwändig und leichter zu steuern ist. Dazu wird in einem geeigneten Lösungsmittel durch eine chemische Fällungsreaktion der gewünschte Feststoff erzeugt. Hier wird Silbernitrat, AgNO_3 , zu metallischen Silber reduziert (Details siehe unten). Im Anschluss beginnt der Prozess der Keimbildung und des Partikelwachstums.

Unter einem Keim kann man eine Agglomeration einzelner Atome verstehen, die näherungsweise kugelförmig ist und somit durch ein Volumen $\frac{4}{3}\pi r^3$ und eine Oberfläche $4\pi r^2$ beschrieben wird. Der energetische Zustand eines solchen festen Keims in einer flüssigen Umgebung wird durch die Änderung der freien Energie ΔG mit dem Radius r beschrieben. Wächst der Keim, sinkt die freie Volumenenergie $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$, gleichzeitig nimmt die Oberflächenenergie $4\pi r^2 \gamma$ jedoch zu. In der Summe ergibt sich

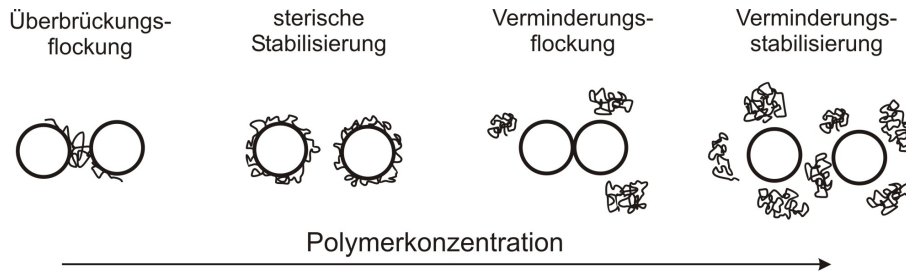


Abb. 2.8 Stabilisierungs- und Flockungswirkung von Polymeren in kolloidalen Dispersionen [60].

ein Verlauf wie in Abbildung 2.7 zu sehen. Bis zu einem kritischen Radius r_c ist das Wachstum energetisch ungünstig, und der Keim tendiert dazu wieder zu zerfallen. Erst oberhalb der kritischen Größe ist der Keim stabil und kann unter Energiegewinn weiterwachsen.

Um zu vermeiden, dass die Metallpartikel nach erfolgreicher Keimbildung immer weiter wachsen, muss ein Zusatzstoff zur Stabilisierung der Partikel eingesetzt werden. Neben anderen Möglichkeiten, wie beispielsweise der polaren Stabilisierung, findet vor allem die sogenannte sterische Stabilisierung häufig Anwendung. Hier wird ausgenutzt, dass gelöste, langkettige Polymere dazu in der Lage sind, sich an die Oberfläche der gewachsenen Partikel anzulagern. Dadurch wird eine Art Schutzmantel gebildet, der ein weiteres Wachstum und teilweise auch eine Agglomeration mehrerer Partikel verhindern kann. Die Konzentration des Polymers ist ausschlaggebend für die Stabilisierungswirkung, wobei verschiedene Stufen unterschieden werden können [60]. Diese Stufen sind in Abbildung 2.8 dargestellt. In ungünstigen Fällen führt die Knäuelbildung des Polymers zu einer Flockung statt zu einer Stabilisierung der Dispersion.

Es wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen gezeigt, dass sich unter Verwendung verschiedener Silbersalze, meist AgNO_3 , und mit Hilfe von Polyvinylpyrrolidone $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$ (PVP) als Stabilisator, Silbernanopartikel in einer auf Alkohol basierenden kolloidalen Dispersion herstellen lassen. Die Reduktion kann dabei thermisch erfolgen [64, 65], oder photoinduziert ablaufen [66, 63]. Bei der photoinduzierten Reduktion wird ein zusätzlicher Photoinitiator verwendet, um die Reaktion zu beschleunigen und besser kontrollieren zu können. In dieser Arbeit wurde Benzoin verwendet, welches sich

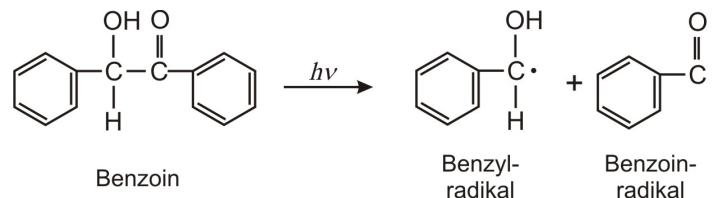


Abb. 2.9 Lichtinduzierte Spaltung von Benzoin [63].

unter UV-Lichteinstrahlung in zwei Radikale spaltet, die wiederum die Reduktionsreaktion antreiben. Abbildung 2.9 zeigt die Strukturformel von Bezoin und die lichtinduzierte Spaltung. Teilweise kann auch das Lösungsmittel selbst, wie z.B. Aceton, als Photoinitiator fungieren [67].

Auf diesem Weg lassen sich Nanopartikel von bestimmter Größe und bei Verwendung monochromen Lichts sogar von definierter Form herstellen [68, 69]. Im Rahmen dieser Arbeit war eine Kontrolle der Partikelform jedoch nicht nötig. Der hier verwendete Herstellungsprozess ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung kolloidaler Dispersionen von Silbernanopartikeln

Zur Herstellung kolloidaler Silbernanopartikel wurde die lichtinduzierte Reduktion von Silbernitrat, AgNO_3 , in Alkohol angewandt. Dazu ist im Prinzip kein zusätzliches Reduktionsmittel notwendig, jedoch wurde hier Benzoin verwendet, um die Reaktion zu beschleunigen, wie bereits in Kapitel 2.9 beschrieben. Als Stabilisator wurde Polyvinylpyrrolidone (PVP), $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$, mit einem Molekulargewicht von 40000 verwendet, welches gleichzeitig die Matrix des Silber-Polymer-Nanokomposits bildet und das Ausgangsmaterial für die Polymer-zu-DLC-Transformation darstellt.

Grundlage der Herstellung waren Lösungen der einzelnen Edukte mit definierter Molarität. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Ethanol und Aceton (2:1) verwendet, welches durch ein 15-minütiges Ultraschallbad von gelösten Gasen gereinigt wurde. Die einzelnen Lösungen wurden im gewünschten Verhältnis gemischt und in eine Glovebox transferiert. Typische Konzentrationen und Mischverhältnisse sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. In der Glovebox wurden die Lösungen unter Stickstoffatmosphäre für 60 min mit UV-Licht bestrahlt.

Tab. 3.1 Rezeptur zur Herstellung kolloidaler Silbernanopartikel.

Lösungen der einzelnen Chemikalien mol/l		molare Mischverhältnisse	
AgNO_3	0,2	Ag:PVP	1:2
PVP	0,6	Ag:Benzoin	1:1
Benzoin	0,08		
Lösungsmittel		Ethanol:Aceton	2:1
60-minütige Bestrahlung mit UV-Licht			

3.2 Herstellung des Nanokomposits

Grundlage der MeDIN ist ein dünner Polymerfilm mit darin enthaltenen Metallnanopartikeln, also ein Nanokomposit. Ein solches Nanokomposit lässt sich direkt aus der oben beschriebenen kolloidalen Dispersion herstellen, da diese bereits eine ausreichende Menge an Polymer enthält. Zur Abscheidung des Films wurde in dieser Arbeit eine Tauchbeschichtung (engl. *dip-coating*) durchgeführt, es wären jedoch auch andere Sol-Gel-Methoden geeignet. Eine umfassende Beschreibung dieser Methoden ist in [70] zu finden, hier wird nur kurz die Vorgehensweise erläutert.

Zur Tauchbeschichtung wurde eine Vorrichtung verwendet, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Das Substrat, hier Bruchstücke von Siliziumwavern, werden am Taucharm festgeklemmt und durch den Motor in die Dispersion abgesenkt. Nach einer kurzen Verweilzeit (1 s) wird das Substrat mit der vorgegebenen Geschwindigkeit aus der Dispersion herausgezogen, wobei ein dünner Film zurückbleibt. Die Dicke dieses nanokompositischen Polymerfilms hängt von der Rückzugsgeschwindigkeit zum einen und der Polymerkonzentration in der Dispersion zum anderen ab. Diese Abhängigkeit wurde experimentell bestimmt (siehe Abb. 3.2), so dass es möglich ist, Schichten mit vorgegebener Schichtdicke herzustellen. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Methode liegt im Bereich von 20 nm und ist somit für die Anwendung in dieser Arbeit ausreichend gut.

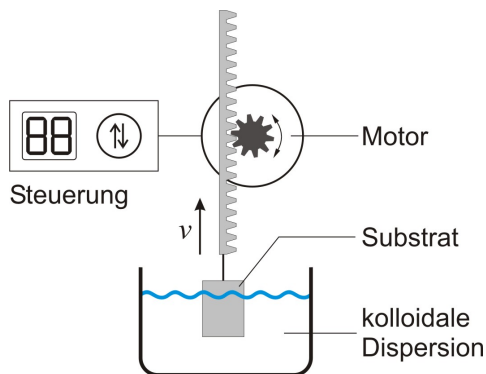


Abb. 3.1 Vorrichtung zur Tauchbeschichtung und Abscheidung des Nanokomposits.

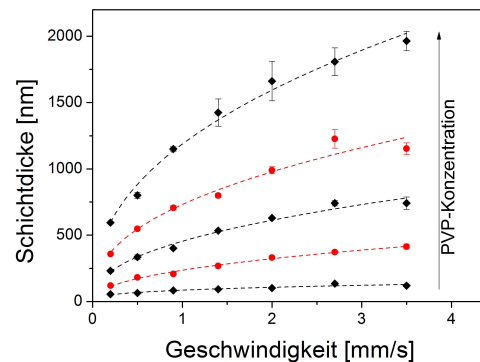


Abb. 3.2 Schichtdicke in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und PVP-Konzentration.

3.3 Ionenimplantation und Plasma-Immersions-Ionenimplantation

Die Ionenimplantation und eine ihrer Varianten, die Plasma-Immersions-Ionenimplantation (PIII), sind technische Methoden zur Implantation von Ionen in Festkörper. Eine genaue Beschreibung dieser Methoden ist in [71, 72, 73] zu finden, im Folgenden soll nur eine kurze Zusammenfassung erfolgen.

Die konventionelle Ionenimplantation wird mit einem Ionenimplanter betrieben, wie er in Abbildung 3.3(a) dargestellt ist. In dieser Arbeit wurde ein *Eaton NV3206* Implanter verwendet. In der Ionenquelle wird aus dem ionisierten Arbeitsgas über eine Extraktionsspannung von 20 kV ein Ionenstrahl extrahiert. Je nach gewünschter Ionensorte kamen in dieser Arbeit verschiedene Gase zum Einsatz: H_2 , CO_2 , He, Ne, Ar oder Xe. Durch einen regelbaren Analyse magneten wird die gewünschte Ionensorte massenspektrometrisch selektiert und über die Beschleunigungsstrecke auf die gewünschte Energie beschleunigt. Im Anschluss erfolgt eine Strahlfokussierung durch Quadrupollinsen und über ein Blendensystem mit integrierter Strahlstrommessung wird ein Strahlquerschnitt von 1 cm^2 geformt. Typische Strahlströme liegen im Bereich $5\text{--}15\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Um eine homogene Behandlung der Probenoberfläche zu erreichen, wird der Strahl mittels Ablenkplatten über die Probenoberfläche gerastert. Der Probenhalter verfügt über eine integrierte Vorrichtung zur Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff.

Im Gegensatz zur konventionellen Ionenimplantation wird bei der PIII kein Ionenstrahl geformt, sondern die Ionen werden durch negative Hochspannungspulse direkt aus dem Plasma extrahiert, welches das Werkstück umgibt. Dadurch wird eine allseitige Implantation möglich. Der Aufbau einer typischen PIII-Anlage ist in Abbildung 3.3(b) dargestellt. Hauptbestandteile einer solchen Anlage sind das Vakuumgefäß mit

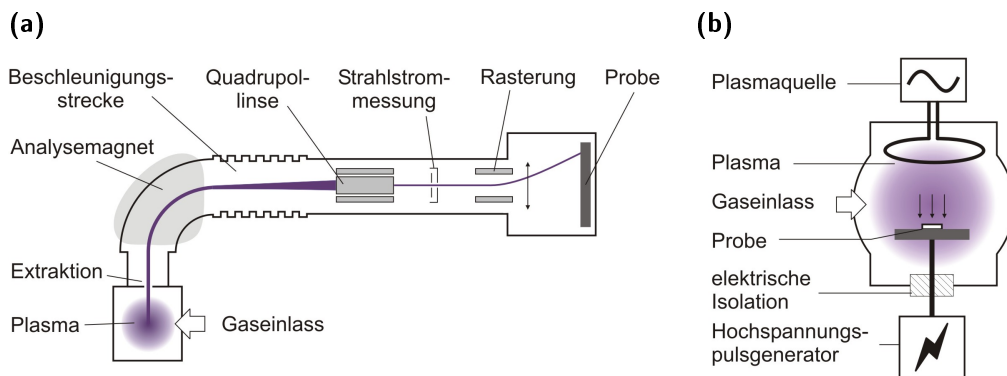


Abb. 3.3 Aufbau eines Ionenimplanters (a) und einer PIII-Anlage (b).

dem elektrisch isolierten Probenhalter, die Plasmaquelle und der Hochspannungspuls-generator. Für diese Arbeit wurde ein PIII-System am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf genutzt, das über eine bei Radiofrequenz (13,56 MHz) betriebene, induktiv gekoppelte Plasmaquelle und einen *RUP 1 (GBS Elektronik GmbH)* Hochspannungspulser verfügt. Bei der PIII ist eine direkte Fluenzmessung ausgeschlossen, weshalb die implantierte Fluenz auf Basis der Plasmadichte berechnet werden muss. Die dazu nötigen plasmaphysikalischen Grundlagen werden im Folgenden kurz erläutert.

Typischerweise werden zur PIII Niederdruck-Niedertemperatur-Plasmen verwendet, die durch Drücke im Bereich von ~ 1 Pa und Neutralteilchen- und Ionentemperaturen im Bereich der Raumtemperatur gekennzeichnet sind. Lediglich die Elektronentemperatur T_e kann einige 10000 K erreichen. Der Ionisationsgrad beträgt meist nur wenige Prozent und typische Plasmadichten n_0 liegen im Bereich $10^{16} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$, je nach Art der Plasmaerzeugung. Eine charakteristische Kenngröße für ein solches Plasma ist die Debye-Länge λ_D , welche die typische Ausdehnung von Ladungsfluktuationen im Plasma darstellt. Es gilt

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_0}}, \quad (3.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , der Boltzmann-Konstante k_B und der Elementarladung e . Auf Längenskalen größer der Debye-Länge kann das Plasma als quasineutral betrachtet werden, das heißt die Plasmadichte kann mit der Ionendichte und der Elektronendichte gleichgesetzt werden: $n_0 = n_i = n_e$.

Weitere wichtige Kenngrößen des Plasmas sind die Plasmaionenfrequenz ω_{pi} und ihr Pendant für Elektronen ω_{pe} . Sie definieren die Zeitskala, auf der Ionen bzw. Elektronen auf sich ändernde elektromagnetische Felder reagieren und sind folgendermaßen gegeben:

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 M_i}}, \quad \omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (3.2)$$

Aufgrund der höheren Ionenmasse M_i im Vergleich zur Elektronenmasse m_e können Elektronen etwa 100 mal schneller auf Feldveränderungen reagieren als Ionen.¹ Deshalb und da die Anregung des Plasmas üblicherweise durch Heizung der Elektronen erfolgt, befinden sich Ionen und Elektronen nicht im thermischen Gleichgewicht.

Eine weitere Konsequenz aus den unterschiedlichen Reaktionszeiten ist die Ausbildung einer sogenannten Randschicht beim Plasma-Wand-Kontakt. Die beweglicheren Elektronen führen zu einem Stromfluss über die Wand, der wiederum zur Aufladung des Plasmas auf das (positive) Plasmapotential führt. Es bildet sich eine Zone von zwei bis drei Debye-Längen Breite zwischen Plasma und Wand aus, in der $n_i > n_e$ ist. Infolgedessen werden auch Ionen über das Potentialgefälle zur Wand hin beschleunigt, wobei sie bereits mit der Bohm-Geschwindigkeit $u_B = (k_B T_e / M_i)^{1/2}$ in die Randschicht

¹Elektronen reagieren typischerweise in wenigen Nanosekunden.

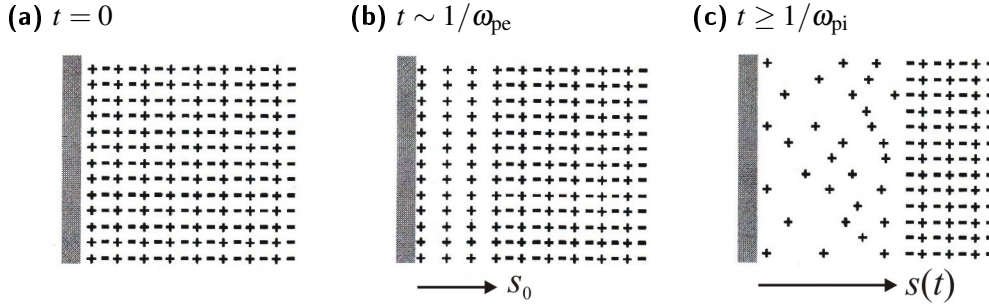


Abb. 3.4 Ausbreitung einer transienten Randschicht [73].

eintreten. Die dazu nötige Beschleunigung erfolgt in einer quasineutralen Vorschicht. Es stellt sich schließlich ein stationärer Zustand ein, in dem sich Elektronen- und Ionenstrom ausgleichen.

Bei der PIII werden an das Werkstück negative Hochspannungspulse angelegt, um Ionen aus dem Plasma auf das Werkstück zu beschleunigen. Hier tritt eine transiente Randschicht auf, die folgendermaßen beschrieben werden kann: Durch das stark negative Potential Φ werden die Elektronen bis in eine Tiefe von etwa $10 \cdot \lambda_D$ praktisch vollständig verdrängt und es kommt zur Ausbildung einer Ionenmatrixschicht (Abb. 3.4(b)). Die Ausdehnung der Schicht ergibt sich zu

$$s_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\Phi}{en_0}}. \quad (3.3)$$

Nach einer Zeit $t \sim 1/\omega_{pi}$ beginnt die Randschicht sich auszubreiten (Abb. 3.4(c)) und liefert einen Ionenstrom, der zunächst aus der Ionenmatrix und dann aus dem zusätzlich erfassten Plasmavolumen gespeist wird. Die zeitliche Ausdehnung der Randschicht ist durch

$$s(t) = s_0 \left(1 + \frac{2}{3} \omega_{pi} t\right)^{1/3} \quad (3.4)$$

gegeben und in Abbildung 3.4 dargestellt. Vorausgesetzt, die Ionen können die Randschicht ohne Kollisionen passieren, gilt für den Betrag der Stromdichte über eine planare Oberfläche das Child-Gesetz

$$j = \frac{4\varepsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{M_i}} \frac{\Phi^{2/3}}{s(t)^2}. \quad (3.5)$$

Damit lässt sich die implantierte Fluenz während eines Hochspannungspulses der Dauer τ_P durch Integration berechnen und man erhält

$$F_P = \frac{2\varepsilon_0\Phi}{es_0} \left[\left(1 + \frac{2}{3} \omega_{pi} \tau_P\right)^{1/3} - 1 \right]. \quad (3.6)$$

Weicht die Geometrie des Werkstücks von einer planaren Oberfläche ab, müssen zusätzliche Korrekturfaktoren eingeführt werden. Insbesondere bei kurzen Pulsdauern ist außerdem die Fluenz aus der anfänglichen Ionenmatrixschicht hinzu zu zählen, welche sich aus der Breite s_0 und der Ionendichte n_i berechnen lässt.

Kapitel 4

Analyseverfahren

4.1 Rutherford Rückstreu-Spektrometrie

Mit Hilfe der Rutherford Rückstreu-Spektrometrie (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) ist die tiefe aufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung dünner Schichten möglich. Hierzu wird die Probe mit hochenergetischen, leichten Ionen beschossen. Aus der Energieverteilung der zurückgestreuten Ionen kann die tiefenabhängige Flächendichte der einzelnen Elemente in der Probe durch Anpassung eines simulierten Spektrums ermittelt werden. Zur Durchführung der RBS wird ein Beschleuniger und eine geeignete Analysekommer benötigt. In dieser Arbeit wurde ein *High Voltage Tandemtron* verwendet, um He^+ und He^{2+} mit einer Energie von 1,8-2,4 MeV zu erzeugen. Die Analysekommer war mit einem Si-Sperrschicht-Detektor ausgestattet und die Spektren wurden mit einem 1024 bit Vielkanalzähler aufgenommen. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen der RBS zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung ist in [74] zu finden.

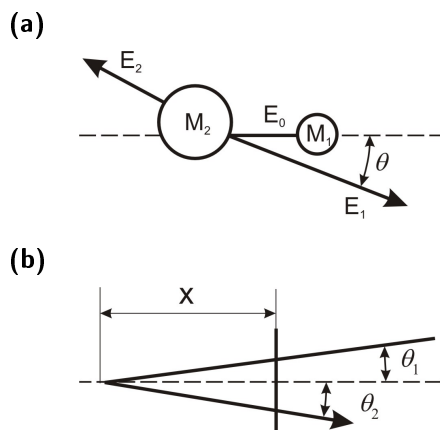


Abb. 4.1 Zum Prinzip der RBS.

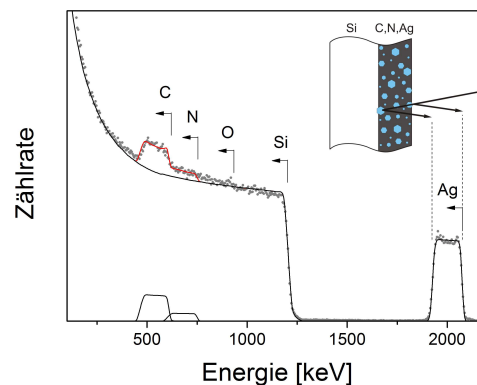


Abb. 4.2 Beispiel eines RBS-Spektrums mit einem Modell der Schichtstruktur.

Der grundlegende Vorgang bei der RBS ist der elastische Stoß des Ions mit einem Targetatom (siehe Abbildung 4.1(a)). Das Ion mit Energie E_0 und Masse M_1 überträgt einen Teil seiner kinetischen Energie auf das zunächst ruhende Targetatom. Dadurch wird es um den Winkel θ aus seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt und setzt seinen Weg mit der Energie E_1 fort. Das Targetatom mit der Masse M_2 erhält die Energie E_2 , wobei die Energieerhaltung gilt: $E_0 = E_1 + E_2$. Das Verhältnis E_1/E_0 wird als kinematischer Faktor K bezeichnet und wird durch Energie- und Impulserhaltung bestimmt:

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (4.1)$$

Sind zwei verschiedene Elemente mit den Massen M_2 und M'_2 in der Probe enthalten, findet man im RBS-Spektrum zwei Signale, die sich um die Energie

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right) |M_2 - M'_2| \quad (4.2)$$

unterscheiden. Der größte Unterschied und damit die bestmögliche Massenauflösung ergibt sich bei $\theta = 180^\circ$. In der Praxis wird daher häufig eine Detektorposition bei 170° gewählt, um den Primärstrahl nicht zu verdecken. Als direkte Folge daraus können nur Elemente nachgewiesen werden, die schwerer als die Primärionen sind. Die Nachweisempfindlichkeit steigt quadratisch mit der Ordnungszahl Z_2 des Elements und wird durch den Streuquerschnitt für RBS bestimmt:

$$\sigma_{\text{RBS}} \propto \left(\frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right)^2. \quad (4.3)$$

Bei höheren Ionenenergien kann es zu Kernresonanzen zwischen Primärion und Targetatom kommen, die zu teils starken Abweichungen von σ_{RBS} führen können und dadurch die Nachweisempfindlichkeit für leichte Ionen erhöhen.

Neben dem direkten Stoß verliert das Primärion zusätzlich Energie durch Wechselwirkung mit den Elektronenhüllen der Targetatome. Dieser Energieverlust ist näherungsweise proportional zur zurückgelegten Wegstrecke x' und zur Atomdichte N des untersuchten Materials. Der Verlustquerschnitt dE/dx ist außerdem indirekt proportional zur Teilchenenergie¹. Wie in Abbildung 4.1(b) zu sehen ist, kann die Wegstrecke eines Ions, das in einer Tiefe x zurückgestoßen wird, aus dem Einfallswinkel θ_1 und dem Rückstreuwinkel θ_2 berechnet werden. Es gilt $x' = x/\cos \theta_1 + x/\cos \theta_2$. Damit folgt für die Energiedifferenz entlang des zurückgelegten Weges

$$\Delta E = xN \left(\frac{K}{\cos \theta_1} + \frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx}, \quad (4.4)$$

¹im für die RBS relevanten Energiebereich

wobei der Energieübertrag beim Stoß im Energieverlust des Rückweges berücksichtigt wurde. Somit enthält das Energiespektrum der zurückgestreuten Ionen neben der Information der Massendifferenz auch die Tiefeninformation. Dabei kann die Tiefe nur in Form einer Flächenbelegung² xN angegeben werden. Bei bekannter Atomdichte kann daraus die Dicke der Schicht bestimmt werden und umgekehrt.

Der Energieverlust des Stoßes und des zurückgelegten Weges ergibt eine charakteristische Energie, die einem Element A in einer Tiefe a entspricht. Die Anzahl der mit dieser Energie zurückgestoßenen Ionen ist durch den Streuquerschnitt σ und die Konzentration des Elements A in dieser Tiefe gegeben. Bei komplexeren Schichtstrukturen mit mehreren Elementen ist es häufig der Fall, dass ein schwereres Element B in einer größeren Tiefe b den gleichen Energieverlust verursacht wie A in Tiefe a . Dann kommt es zur Überlagerung der Signale und es hängt vom Einzelfall ab, ob die Teilsignale durch zusätzliche Informationen über die Probenstruktur identifiziert werden können. In Abbildung 4.2 ist als Beispiel das RBS-Spektrum einer silberhaltigen a-C:H Probe mit geringen N- und O-Anteilen dargestellt. Die jeweiligen Oberflächensignale der Elemente wurden markiert und zusätzlich ist ein Fit dargestellt, der sich aus den Einzelsignalen der Elemente zusammensetzt. Ist die Auflösung der Redundanz in einem einzelnen Spektrum nicht möglich, können durch weitere Messungen bei anderen Einfallswinkeln oder Energien unter Umständen zusätzliche Informationen gewonnen werden, da sich so die einzelnen Signale im Spektrum zueinander verschieben.

4.2 Elastische Rückstreudetektionsanalyse

Die Elastische Rückstreudetektionsanalyse (*Elastic Recoil Detection Analysis*, ERDA) ist eng verwandt mit der RBS und beruht auf den gleichen Grundprinzipien. Statt die zurückgestreuten Primärionen zu detektieren, werden hier aber die vorwärts gestreuten und aus dem Material herausgeschlagenen Targetatome analysiert. Gemäß den Grundlagen des Zweikörperstoßes (Abb. 4.1(a)) können folglich nur Elemente detektiert werden, die leichter sind als das eingeschossene Ion. In der Regel werden zur ERDA daher hochenergetische Schwerionen verwendet, um eine hohe Nachweisempfindlichkeit für leichte Elemente zu erzielen. In dieser Arbeit wurde eine Variante der ERDA verwendet, bei der mittels eines He^+ -Strahls nur Wasserstoffatome detektiert wurden. Die übrigen Elementanteile der Probe wurden durch gleichzeitig ausgeführte RBS ermittelt. Der hierzu verwendete Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die ERDA ist der kinematische Faktor gegeben durch

$$K = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi \quad (4.5)$$

²Anzahl an Atomen pro Flächeneinheit

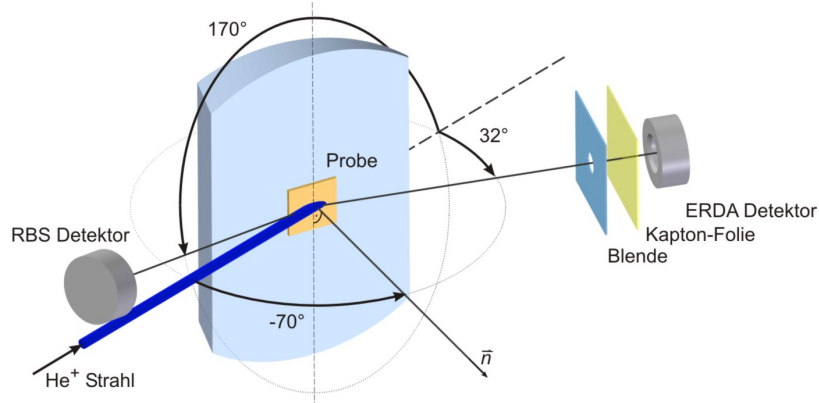


Abb. 4.3 Schematische Darstellung der Messanordnung für He⁺-ERDA.

und der Streuquerschnitt lautet für den idealen Rückstoß

$$\sigma_{\text{ERDA}} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_1} \cdot \frac{M_1 + M_2}{M_2} \right]^2 \cos^{-3} \phi. \quad (4.6)$$

Allerdings weicht der tatsächliche Streuquerschnitt von He⁺ und H von diesem theoretischen Wert ab, so dass stattdessen zur Auswertung der Spektren ein empirisches Modell basierend auf experimentellen Daten verwendet wird [75].

Die He⁺-ERDA in Kombination mit gleichzeitiger RBS erlaubt eine absolute Bestimmung des Wasserstoffanteils, sie ist aber dennoch stark fehlerbehaftet. Zum einen gehen Fehler in der Fluenzbestimmung, die z.B. durch Sekundärionen verursacht werden, zweifach ein, da das RBS-Spektrum als Referenz verwendet werden muss. Auch die Winkelposition des Detektors³ ist ein kritischer Faktor, der in den Streuquerschnitt eingeht (siehe Gl. 4.6). Weiter ist es nötig, mittels eines Referenzmaterials mit bekanntem H-Anteil (hier PMMA) den Öffnungswinkel des ERDA-Detektors zu bestimmen. Wie in Kapitel 2.7 bereits dargelegt wurde, führt der Ionenbeschuss von Polymeren jedoch zur Reduktion des H-Anteils und somit zu einer Verfälschung der Messung. Eine Korrektur auf Basis des *bulk molecular recombination model* ist zwar möglich, birgt aber ihrerseits Fehlerquellen. Schließlich führt der Wasserstofffaustrieb auch zu einer Verfälschung des Messwertes bei den untersuchten Proben. Insgesamt wird der Fehler im Rahmen dieser Arbeit mit +5%/-10% abgeschätzt. Eine merkliche Reduktion des Fehlers könnte man durch eine Verbesserung der Sekundärelektronenunterdrückung und eine exaktere Winkeleinstellung der Detektoren erreichen.

³Im verwendeten Messaufbau ist der Winkel durch einen Motor verstellbar und entsprechend ungenau.

4.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) erlaubt die Auflösung von Strukturen im Sub-Nanometer Bereich, also auf atomarer Ebene. Des Weiteren können aus der Beugung und Streuung von Elektronen an der durchstrahlten Probe zusätzliche Informationen über die Gitterstruktur von Kristallen oder die chemische Zusammensetzung eines Stoffes gewonnen werden. Die Grundlage für diese Analysemethode ist die Welleneigenschaft von Elektronen. Gemäß der de-Broglie-Beziehung ist die Wellenlänge λ eines Elektrons mit der Energie E gegeben durch

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2E_0}\right)}. \quad (4.7)$$

Diese Eigenschaft führt zur Beugung der Elektronen an periodischen Strukturen in der Größenordnung ihrer Wellenlänge. Für diese Arbeit wurde ein *Jeol JEM 2100 FTEM* verwendet, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV arbeitet. Der Elektronenstrahl hat gemäß Gleichung 4.7 eine Wellenlänge von $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$ und kann daher an Atomgittern gebeugt werden. Es gilt ebenso wie bei der Röntgenbeugung die Bragg-Bedingung, die bei gegebenem Ebenenabstand d den Beugungswinkel θ bestimmt, bei dem positive Interferenz auftritt.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.8)$$

Die wellenoptische Abbildung der durchstrahlten Probe findet bei der TEM durch magnetische Linsen statt. In Abbildung 4.4 ist dazu der Strahlengang eines TEMs in zwei verschiedenen Abbildungsmodi mit dem Kondensor-, dem Objektiv- und dem Projektivsystem dargestellt. Im Abbildungsmodus wird eine Hellfeldaufnahme der Probe erzeugt, während im Beugungsmodus das Beugungsbild im reziproken Raum abgebildet wird.

Der Hellfeldmodus dient zur direkten Abbildung der Probe. Hierzu wird durch die Objektivblende der Hauptstrahl selektiert und gebeugte Strahlen werden ausgeblendet. Ein Kontrast kann in diesem Abbildungsmodus auf verschiedene Arten entstehen. Man spricht von Streukontrast, wenn ein Teil der Intensität durch Beugung verloren geht und von Absorptionskontrast, wenn Unterschiede in Dicke, Dichte oder chemischer Zusammensetzung zu Intensitätsänderungen führen. Eine weitere Variante ist der Phasenkontrast, bei dem Phasenunterschiede im Elektronenstrahl zu Interferenz führen. Diese Form des Kontrasts wird bei der hochauflösenden TEM (*high resolution*, HRTEM) genutzt, wodurch sich atomare Kristallstrukturen abbilden lassen. Eine ausführliche Beschreibung der TEM kann in [76] gefunden werden.

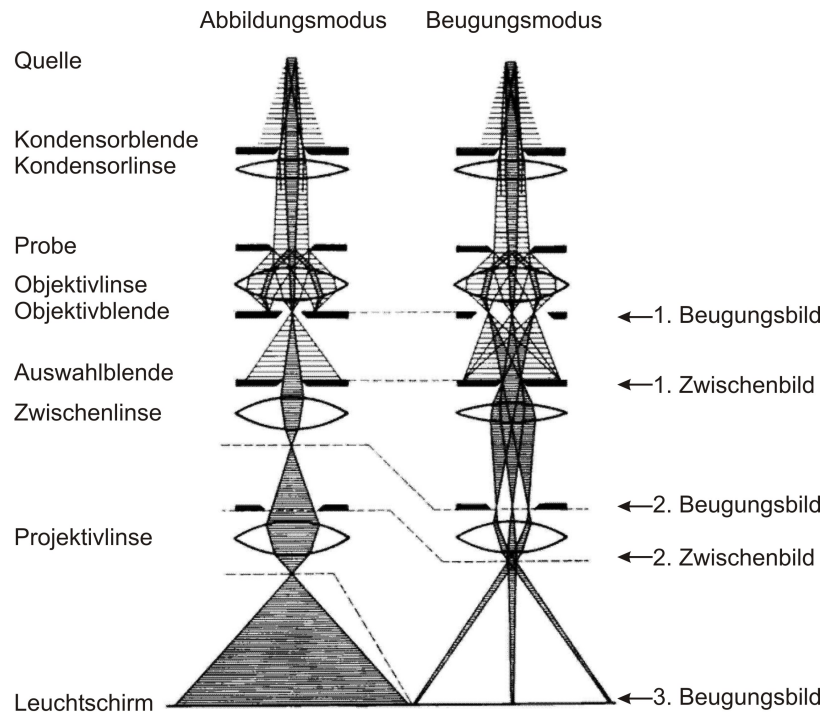


Abb. 4.4 Der Strahlengang eines TEM in den verschiedenen Modi [76].

4.4 Elektronen-Energieverlust-Spektrometrie

Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektrometrie (*Electron Energy Loss Spectrometry*, EELS) nutzt man die inelastische Streuung von schnellen Elektronen (~ 100 keV) an den Hüllenelektronen eines Festkörpers aus, um Informationen über die chemische Natur einer Probe zu erlangen. Da die Streuung von Elektronen auch bei der TEM auftritt, werden beide Methoden häufig miteinander kombiniert und erlauben dadurch zum Beispiel auch die energiegefilterte TEM (EFTEM). Für diese Arbeit wurde ein *GATAN Imaging Filter, GIF* mit dazugehöriger CCD-Kamera in Kombination mit einem *Jeol JEM 2100 F TEM* genutzt.

Es gibt verschiedene Mechanismen, die zu einem Energieverlust des Elektrons in der durchdrungenen Materie führen können. Der dominierende Anteil entsteht durch Plasmonen, die mit einer gewissen materialabhängigen Wahrscheinlichkeit angeregt werden können. Man definiert die mittlere freie Weglänge zur Plasmonenanregung λ_p als die Strecke, die ein Elektron mit vorgegebener Energie im Mittel zurücklegt, bevor es ein Plasmon anregt. Der Energieverlust durch Plasmonen ist um so größer, je dicker die durchstrahlte Probe ist. Dieser Umstand erlaubt es, aus dem EEL-Spektrum die Probendicke in Einheiten von λ_p aus dem Intensitätsverhältnis von Plasmonenpeak und zero loss peak zu bestimmen. Neben Plasmonen können auch Übergänge in den elek-

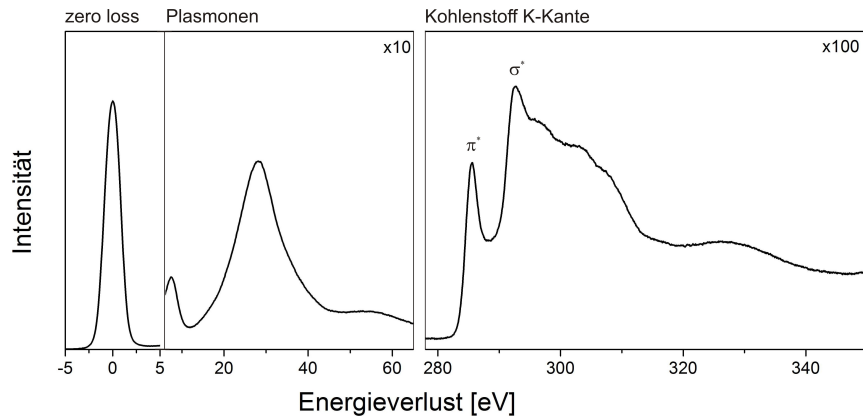


Abb. 4.5 EEL-Spektrum einer Graphitprobe. Die einzelnen Bereiche des Spektrums wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit skaliert.

tronischen Energieniveaus des Festkörpers angeregt werden. Der dadurch verursachte Energieverlust ist charakteristisch für den jeweiligen Übergang und führt zu scharfen Absorptionskanten im EEL-Spektrum.

In Abbildung 4.5 ist als Beispiel das EEL-Spektrum von Graphit in drei Abschnitten dargestellt. Bei 0 eV findet man den sogenannten *zero loss peak*, da ein Großteil der Elektronen die sehr dünne Probe ungestreut durchdringt. Seine Breite ist durch die Energieverteilung im Primärstrahl gegeben und sollte möglichst unter 1 eV liegen. Rechts neben dem zero loss peak folgt der breite Plasmonenpeak, der zwei für Graphit charakteristische Maxima aufweist und im gezeigten Beispiel eine Schulter, die durch Plasmonen zweiter Ordnung zustande kommt. Die rechte Flanke des Plasmonenpeaks fällt näherungsweise hyperbolisch ab und auf diesem Untergrundsignal (man beachte die Skalierung) sitzen die charakteristischen Absorptionskanten der Elektronenschalen. Im Beispiel ist die Kohlenstoff K-Schale zu sehen, die eine Aufspaltung in zwei Linien zeigt. Diese wird durch den Energieunterschied zwischen π - und σ -Bindungen hervorgerufen.

4.5 Bestimmung des sp^3 -Bindungsanteils mittels EELS

Es ist möglich anhand der Kohlenstoff K-Kante im EEL-Spektrum einer DLC-Probe den Anteil an sp^3 -hybridisierten Atomen zu bestimmen, da die Anregung von π -Bindungen energetisch von der Anregung von σ -Bindungen unterschieden werden kann. Die Anregung $1s \rightarrow \pi^*$ tritt bei 285,5 eV als scharfer Peak auf, während die Anregung $1s \rightarrow \sigma^*$ eine Kante, beginnend bei 290,0 eV bildet. Des Weiteren tritt in wasserstoffhaltigen Materialien bei etwa 287,4 eV die $1s \rightarrow \sigma^*$ Anregung der C-H Bindung auf. Zur Bestimmung des sp^3 -Anteils wird die Intensität des $1s \rightarrow \pi^*$ Signals dem einer zu 100% sp^2 -hybridisierten Referenzprobe ins Verhältnis gesetzt. Diese Methode

wird häufig zur Analyse der Bindungsverhältnisse von diamantähnlichem Kohlenstoff herangezogen und ist detailliert in mehreren Arbeiten von verschiedenen Gruppen beschrieben [77, 78, 79]. Im Folgenden werden die wichtigsten experimentellen Aspekte dieser Methode erläutert.

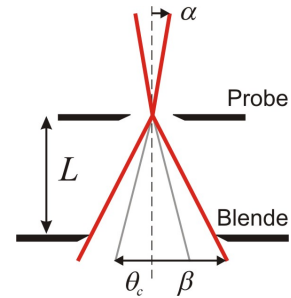
Integriert man das $1s \rightarrow \pi^*$ Signal von seiner Basis bis zum Maximum, kann dieser Wert ($I(\pi^*)$) als proportional zur Anzahl der Elektronen in π -Bindungen betrachtet werden. Damit ergibt sich der Anteil an π -Bindungen f_π aus dem Verhältnis dieser Integrale der unbekannten Probe (u) und dem einer zu 100% sp^2 -hybridisierten Referenzprobe (g). Außerdem müssen beide Werte auf die Gesamtintensität in einem gewissen Energiebereich ΔE normiert werden. Sinnvolle Werte hierfür werden in [77] diskutiert, das Energiefenster sollte breiter als 100 eV sein. Als Integrationsbereiche wurden in dieser Arbeit 284-286 eV für $I(\pi^*)$ und 284-390 eV für $I(\Delta E)$ verwendet. Um den Effekt von Mehrfachstreuungen zu korrigieren, muss zusätzlich ein Faktor $\exp(\tau)$ eingeführt werden, wobei $\tau = t/\lambda_p$ die Probendicke in Einheiten der mittleren freien Weglänge für Plasmonenanregung angibt. Dieser Wert lässt sich aus dem *low-loss*-Bereich des Spektrums bestimmen [80]. Insgesamt ergibt sich damit folgende Formel:

$$f_\pi = \frac{I_u(\pi^*)}{I_g(\pi^*)} \frac{I_u(\Delta E)}{I_g(\Delta E)} \exp(\tau_u - \tau_g). \quad (4.9)$$

Daraus ergibt sich direkt der Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gemäß der Gleichung $f_{sp^3} = 1 - f_\pi$.

Abbildung 4.5 zeigt das Spektrum der in dieser Arbeit verwendeten Referenz, bei der es sich um eine einkristalline Graphitprobe (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) handelt. Da Graphit ein anisotroper Kristall ist, hängt die Zahl verfügbarer Anregungszustände für $1s$ -Elektronen von der Richtung des Impulsübertrags bei der Streuung ab [81, 82]. Dementsprechend hängt auch die Intensität der $1s \rightarrow \pi^*$ Absorption von der Orientierung der Probe bezüglich des einfallenden Elektronenstrahls ab.

Glücklicherweise kann ein sogenannter „magischer Winkel“ gefunden werden, ein bestimmter Sammelwinkel β_{mag} , unter dem sich die unter den jeweiligen Streuwinkeln entstehenden Einzelspektren so überlagern, dass das summierte $1s \rightarrow \pi^*$ Signal von der Probenorientierung unabhängig wird. Die vereinfachte Geometrie des Strahlengangs ist in nebenstehender Abbildung dargestellt. Es zeigte sich, dass für eine Vielzahl von anisotropen Materialien wie Graphit oder Bornitrit näherungsweise $\beta_{\text{mag}} = 2\theta_c$ gilt, wobei θ_c der charakteristische Streuwinkel des Materials bei einer gegebenen Elektronenenergie ist. Er lässt sich aus der Absorptionsenergie der entsprechenden Kante



E_{Kante} und der Primärenergie der Elektronen E_0 berechnen.

$$\theta_c = \frac{E_{\text{Kante}}}{2E_0} \quad (4.10)$$

Für die Kohlenstoff K-Kante und $E_0 = 200$ keV ergibt sich ein Wert von 0,713 mrad und damit $\beta_{\text{mag}} \approx 1,43$ mrad [79]. Der magische Winkel wurde sowohl theoretisch berechnet [83] als auch experimentell bestimmt [81, 82].

In modernen TEMs wird durch das Vorfeld der Objektiveblende bzw. durch eine sog. *Minilens* ein paralleler Beleuchtungsstrahl erzeugt ($\alpha = 0$). Falls jedoch ein konvergenter Strahl verwendet wird, muss der Einfallswinkel α ebenfalls berücksichtigt werden und es ergibt sich ein effektiver Sammelwinkel β_{eff} [80, 82].

$$\beta_{\text{eff}} = (\beta^2 + \alpha^2)^{1/2} \quad (4.11)$$

In dieser Arbeit wurde das EEL-Spektrum der Graphitreferenz im Beugungsmodus und unter paralleler Beleuchtung aufgenommen. Der Sammelwinkel wurde durch die Eingangsblende des Spektrometers vorgegeben und betrug bei einer Kammerlänge von $L = 15$ cm 1,42 mrad. Damit wurden die Bedingungen des magischen Winkels ausreichend genau erfüllt. Der Blendenöffnungswinkel wurde über das Beugungsbild eines Siliziumeinkristalls aus der Winkeldifferenz zweier bekannter Reflexe bestimmt. Diese Prozedur ist im Detail in [84] beschrieben.

4.6 Raman Spektroskopie

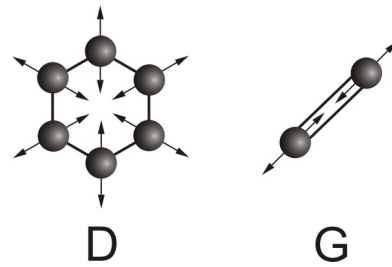
Die Streuung von Licht an Materie kann entweder elastisch (z.B. Rayleigh-Streuung) oder inelastisch stattfinden. Im inelastischen Fall spricht man von Raman-Streuung, bei der das einfallende Photon Energie an das Material abgibt. Bei Molekülen können Schwingungs- und Rotationszustände angeregt werden, im Festkörper Phononen oder Plasmonen. Der Energieübertrag ist charakteristisch für den angeregten Zustand und äußert sich als Wellenlängenverschiebung im Streulichtspektrum. Diese Verschiebung wird als Raman-Verschiebung bezeichnet. Wenn das Photon Energie abgibt, spricht man von einem Stokes-Prozess. Auch der umgekehrte Prozess, bei dem das gestreute Photon die Energie eines angeregten Zustandes aufnimmt, ist möglich und wird als Anti-Stokes-Prozess bezeichnet [85].

Im kristallinen Festkörper können nur Raman-Moden auftreten, wenn es kein Inversionszentrum gibt oder Defekte einen Symmetriebruch verursachen. In nanokristallinen bzw. amorphen Festkörpern können alle Phononen gemäß ihrer Zustandsdichte angeregt werden und bilden eine Bande im Spektrum. Für Raman-Streuung erster Ordnung sind die Stokes- bzw. Antistokes-Banden gemäß der jeweiligen Phononenfrequenz Ω symmetrisch um die Anregungsfrequenz ω angeordnet:

$$\omega' = \omega \pm \Omega \quad (4.12)$$

Die Ramanspektren in der vorliegenden Arbeit wurden mittels eines Mikro-Raman-Aufbaus aufgenommen, bei dem die 488 nm Linie eines Ar-Lasers zur Anregung benutzt wurde. Der Laserstrahl wurde durch ein Mikroskop auf die Probe gelenkt, wobei die Leistung 1-3 mW betrug und der Strahlfleck einen Durchmesser von ca. 2 μm hatte. Der Strahl wurde leicht defokussiert, um thermische Schäden an der Probe zu vermeiden. Das Streulicht wurde in ein Spektrometer geleitet, das mit einem Gitter (1800 mm^{-1}) arbeitet und die Spektren mittels einer CCD-Kamera aufzeichnet.

Die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff weisen unterschiedliche, charakteristische Raman-Moden auf, die mit sichtbarem Licht angeregt werden können. Diamant zeigt eine scharfe Linie bei 1332 cm^{-1} Wellenzahlen und Graphit ein etwas breiteres Signal bei 1580 cm^{-1} . Diamantähnlicher Kohlenstoff weist dagegen zwei charakteristische Moden auf, die bei 1350 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} liegen und mit D (*disorder*) und G (*graphite*) bezeichnet werden. Die D-Mode entsteht durch die Atemschwingung von Sechsfachringen, welche nur in ungeordneter Umgebung angeregt werden kann und deshalb nicht bei kristallinem Graphit auftritt. Das G-Band stammt von der Streckerschwingung von sp^2 -Bindungen und entspricht dem von Graphit [14]. Abbildung 4.6 zeigt eine Zusammenstellung verschiedener Ramanspektren zu einer Reihe von Kohlenstoffmodifikationen.



Die beiden charakteristischen DLC-Moden im Ramanspektrum sind zwar auf sp^2 -Bindungen zurückzuführen, lassen aber indirekte Rückschlüsse auf den sp^3 -Anteil des Materials zu. Vor allem Ferrari und Robertson haben umfangreiche Arbeiten hierzu durchgeführt, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Eine ausführliche Beschreibung ist in [14, 86, 87] zu finden.

Die beiden Raman-Peaks wurden in dieser Arbeit mit Gauss-Funktionen angefitet, nachdem ein linearer Hintergrund abgezogen wurde. In der Literatur wurden auch andere, teils asymmetrische Peakformen diskutiert, die aber aufgrund der amorphen Struktur von DLC weniger sinnvoll sind. Aus den angepassten Funktionen kann die Lage des G-Peaks und das Intensitätsverhältnis der beiden Moden $I(\text{D})/I(\text{G})$ bestimmt werden. Diese beiden Kennzahlen sind mit der Größe von graphitartigen Clustern verknüpft, welche wiederum im Zusammenhang mit dem sp^3 -Anteil des Materials steht. Es wurde gezeigt, dass im Falle von a-C:H das $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis abnimmt und der G-Peak zu kleineren Wellenzahlen wandert, wenn die sp^2 -Clustergröße ab- und der sp^3 -Anteil damit zunimmt. Durch vergleichende EELS-Messungen konnte ein quantitativer Zusammenhang hergestellt werden, der eine Abschätzung des sp^3 -Anteils aus dem $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnis und der G-Peakposition erlaubt. Bei weniger als 20% sp^3 befindet sich der G-Peak bei 1580 cm^{-1} und $I(\text{D})/I(\text{G})$ liegt über 3. Zwischen 30% und 40% sp^3 , was typisch für a-C:H ist, findet man $I(\text{D})/I(\text{G})$ zwischen 1 und 2 und

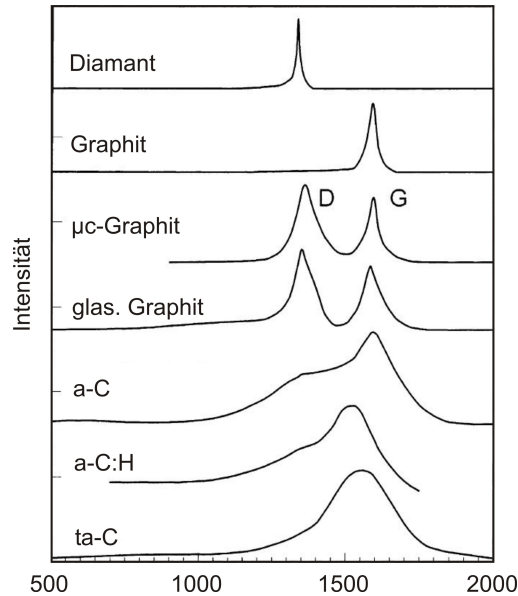


Abb. 4.6 Ramanspektren verschiedener Kohlenstoffmodifikationen [14].

den G-Peak um 1550 cm^{-1} . Ist der tetraedrische Charakter der Kohlenstoffbindungen größer, tendiert $I(D)/I(G)$ gegen 0 und der G-Peak wandert weiter bis 1520 cm^{-1} .

Das in dieser Arbeit untersuchte Material enthält Stickstoff, weshalb auch C–N-Bindungen bei der Auswertung der Raman-Spektren berücksichtigt werden müssen. Im Bereich der D- und G-Bande, liegt eine Mode der C=N-Bindung bei $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ [88, 89]. Dieses Signal wurde durch Anpassung einer weiteren Gaussfunktion berücksichtigt.

4.7 Nanohärtemessung

Die Härte einer dünnen Schicht ist neben Elastizitätsmodul und Reibungskoeffizient eine charakteristische Kenngröße ihrer mechanischen Eigenschaften. Für amorphe Kohlenstoffe kann sie auch als indirektes Maß für den diamantähnlichen Charakter dienen, da sie mit dem sp^3 -Anteil korreliert. Die Härte wird im Allgemeinen durch das Einprägen eines definierten Testkörpers in die Probe und eine Quantifizierung der dabei auftretenden plastischen Verformung bestimmt. Im Gegensatz zu einigen makroskopischen Härtemessverfahren (z.B. Vickers oder Rockwell) ist die Nanohärtemessung (*nanoindentation*) besonders für dünne Filme geeignet, da sie nur einige Nanometer tief in die Probenoberfläche eindringt und so der Einfluss des Substrats vernachlässigt

bar bleibt.⁴

Die Messungen in dieser Arbeit wurden auf einer *Nanotest Plattform* der Firma *Micro Materials* durchgeführt, welche eine Diamantpyramide in Berkovich-Geometrie als Testkörper verwendet (Abb. 4.7(a)). Die Spitze wird mit einer Kraft im mN-Bereich in die Probe gedrückt. Mit Hilfe der Versuchsanordnung wird beim Eindringen der Diamantspitze eine Last-Tiefen-Kurve aufgenommen. Daraus lässt sich nach dem Formalismus von Oliver und Pharr [90, 91] die plastische Eindringtiefe h_p bestimmen, welche über die Spitzengeometrie zur Querschnittsfläche A des Abdrucks führt. Der Zusammenhang ist in Abbildung 4.7(b) dargestellt. Aus der maximal aufgebrauchten Last F_{\max} ergibt sich dann die Härte zu

$$H = \frac{F_{\max}}{A}. \quad (4.13)$$

Da in der Praxis die Diamantspitze von der idealen Pyramidenform abweicht, muss die tatsächliche Fläche als Funktion der Tiefe $A(h)$ durch Indentierung eines Referenzmaterials mit bekannter Härte, hier Quarzglas, bestimmt werden.

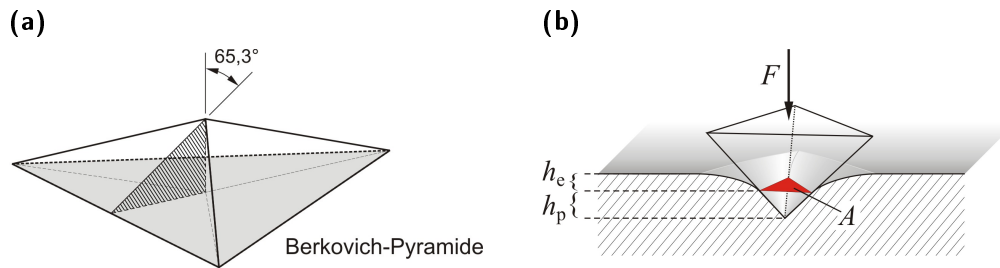


Abb. 4.7 (a) Die pyramidale Form der Diamantspitze und (b) die Probenverformung beim Eindringen der Spitze in die Oberfläche.

⁴Die Eindringtiefe sollte nicht größer als 10% der Schichtdicke sein.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

In den vorhergehenden Kapiteln 2 und 3 wurden die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Polymer-zu-DLC-Transformation sowie der Herstellung metallischer Nanopartikel erläutert und die zur Durchführung der Experimente verwendeten Methoden vorgestellt. Nun möchte ich auf die im einzelnen Versuchsreihen eingehen, die jeweilige Motivation erläutern und die erzielten Ergebnisse vorstellen. Die Interpretation der Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen werden am Ende jedes Abschnitts dazu dienen, den nächsten Schritt der Arbeit zu motivieren.

Der in dieser Arbeit entwickelte hybride Herstellungsprozess für Dünnschichtkomposite aus metallischen Nanopartikeln und diamantähnlichem Kohlenstoff (*metal DLC by ion irradiation of nano composites*, MeDIN) beginnt mit der Herstellung einer kolloidalen Dispersion der Silbernanopartikel. Die hierzu durchgeführten Versuche dienten im Wesentlichen dazu, eine Grundrezeptur und eine verlässliche Herstellungsprozedur bereit zu stellen, auf deren Basis die weiteren Schritte der Materialentwicklung durchgeführt werden konnten. Die Abscheidung der Polymerfilme, welche bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt wurde, bedurfte keiner zusätzlichen Entwicklungsarbeit, weshalb zu diesem Schritt der Prozesskette keine Versuche stattfanden.

Der Fokus meiner Arbeit liegt auf der ioneninduzierten Transformation der Polymermatrix zu diamantähnlichen Kohlenstoff (Polymer-zu-DLC-Transformation, PDT) als letztem Prozessschritt, so dass hierzu umfangreiche Versuchsreihen zu den verschiedenen Parametern der Ionenimplantation durchgeführt wurden. Dies schloss sowohl konkrete Implantationsexperimente als auch Computersimulationen ein. Im Hinblick auf die Anwendung von Silber-DLC-Kompositen als antimikrobielle Beschichtung ist es nötig solche Schichten in industriellem Maßstab auf Bauteilen mit komplexer Geometrie abzuscheiden. Daher wurden die bis dato erzielten Ergebnisse herangezogen, um einen Plasma-Immersions-Ionenimplantationsprozess für die PDT zu entwickeln.

5.1 Nanoskalige Metallpartikel in kolloidaler Dispersion

Die Herstellung von Metallkolloiden im Allgemeinen ist gut erforscht, wie in Kapitel 2.9 bereits dargelegt. Da in den meisten Veröffentlichungen aber nicht alle Details der Herstellung angegeben werden, war es notwendig, die dort beschriebenen Methoden nachzuvollziehen und in einen konkreten experimentellen Ablauf zu überführen, wie er in Kapitel 3.1 beschrieben ist. Darüber hinaus ist es für das hier entwickelte hybride Herstellungsverfahren von Vorteil, höhere Konzentrationen von Nanopartikeln zu erzielen als in bisherigen Veröffentlichungen angegeben. Dazu wurden für Silber die molaren Verhältnisse PVP:AgNO₃ und Benzoin:AgNO₃ sowie die PVP-Konzentration im Lösungsmittel variiert und der Einfluss auf die mittlere Größe und die Größenverteilung der Partikel untersucht.

Tab. 5.1 Versuchsreihen mit den jeweils variierten Parametern.

Versuchsreihe	PVP:Ag	Benzoin:Ag	$c[\text{PVP}]_{\text{ges}}$ mg/ml
Polymer:Silber	1:1	1:1	0,85
	5:1		3,27
	10:1		5,05
	25:1		7,51
Benzoin:Silber	2:1	1:2	6,35
		1:1	
		2:1	
Polymer-Konzentration	2:1	1:1	9,9
			6,8
			5,2

Ziel war es, eine Rezeptur zu erarbeiten, die möglichst hohe Konzentrationen von Nanopartikeln bei zugleich möglichst schmaler Größenverteilung ergibt. Die mittlere Größe der Partikel und die Polymer-zu-Lösungsmittel Konzentration sollten dabei kontrolliert einstellbar sein, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen und gleichzeitig die gewünschten Eigenschaften des Komposits gewährleisten zu können. Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit ist auch die zeitliche Stabilität der Dispersion relevant. Die einzelnen Versuchsreihen mit den jeweils variierten Parametern, die zu Silberkolloiden durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Man kann der Tabelle entnehmen, dass die PVP-Konzentration im Gesamtvolumen $c[\text{PVP}]_{\text{ges}}$ bei der ersten Versuchsreihe nicht konstant war. Deshalb wurde zu diesem Parameter eine zusätzliche Versuchsreihe durchgeführt.

In Abbildung 5.1 sind die TEM-Aufnahmen der ersten Versuchsreihe (PVP:Ag) zu

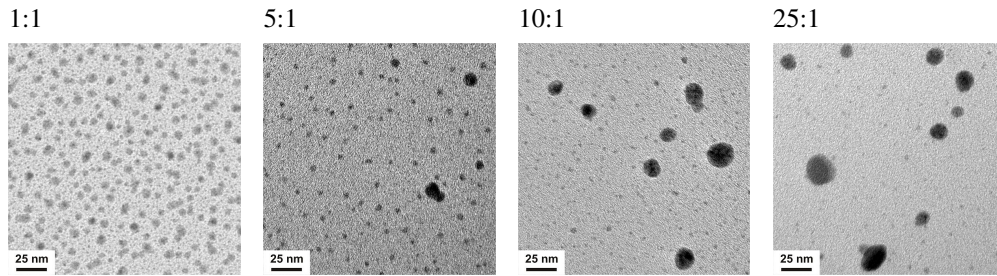


Abb. 5.1 TEM-Hellfeldaufnahmen von kolloidalen Silberpartikeln mit zunehmendem PVP:Ag Verhältnis.

sehen. Bei einem Verhältnis von 1:1 entstehen sehr kleine Partikel mit einer schmalen Größenverteilung, wie Abbildung 5.2 entnommen werden kann. Die Größenverteilung entspricht einer logarithmischen Normalverteilung und hat ihr Maximum bei 4 ± 1 nm. Diese sehr kleinen, nahezu monodispersen Partikel werden mit zunehmendem Polymerüberschuss durch immer größere Partikel mit Durchmessern bis zu 50 nm verdrängt. Dieser Effekt kann durch Verminderungsflockung erklärt werden [60]. Das in immer höherer Konzentration vorliegende Polymer bildet Knäuele und kann dadurch die stabilisierende Funktion der sterischen Hinderung in immer geringerem Maße erfüllen. Es ist also günstig, AgNO_3 und PVP in etwa gleichen Anteilen zu mischen, wenn monodisperse Nanopartikel hergestellt werden sollen.

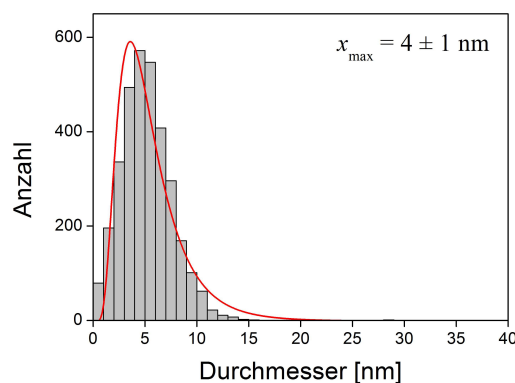


Abb. 5.2 Größenverteilung der kolloidalen Silberpartikel mit PVP:Ag = 1:1.

Anhand der sehr schmalen Größenverteilung bei einem günstigen PVP:Ag Verhältnis kann vermutet werden, dass das Benzoin in der verwendeten Menge bereits beschleunigend auf die Keimbildung wirkt. Bei Versuchen ohne Benzoin ergaben sich deutlich breitere Verteilungen. In der zweiten Versuchsreihe wurde das Verhältnis Benzoin:Ag variiert, um zu ermitteln, in welchem Bereich die Keimbildungsrate beeinflusst werden kann. Abbildung 5.3 zeigt die entsprechenden TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen.

gen. Die Unterschiede sind insgesamt nicht besonders groß, so dass die Kolloidherstellung vermutlich sehr robust bezüglich einer Änderung der Benzoinmenge ist. Die Größenverteilungen haben ihr Maximum immer bei etwa 6 nm und sind verhältnismäßig schmal. Lediglich bei einem Benzoin:Ag Verhältnis von 2:1 tritt eine breite und unregelmäßige Verteilung auf. Bei diesem sehr hohen Benzoinanteil ist von einer hohen Keimbildungsrate auszugehen, sodass die Polymermenge unter Umständen nicht ausreichte, um alle Partikel in einem frühen Wachstumsstadium zu stabilisieren. Es liegen daher möglicherweise zwei Generationen von Partikeln vor, was die zwei Maxima erklären würde.

In der ersten Versuchsreihe wurde zwar das PVP:Ag Verhältnis verändert, jedoch änderte sich auch die PVP-Konzentration in der gesamten Lösung. Um diese beiden Parameter voneinander zu trennen, wurde eine dritte Reihe von Kolloiden hergestellt bei denen nur die PVP-Konzentration bei einem konstanten PVP:Ag Verhältnis von 2:1 variiert wurde. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Wie man sieht, können auch bei vergleichsweise hohen PVP-Konzentrationen¹ Partikel geringer Größe und mit schmalere Verteilung hergestellt werden. Hier wurden bei 5,2-6,8 g/l Nanopartikel mit 6-8 nm Durchmesser hergestellt. Erst bei einer weiteren Erhöhung der PVP-Konzentration auf 9,9 g/l beginnt die Verteilung breiter zu werden und das Maximum verschiebt sich zu größeren Werten (9 ± 4 nm).

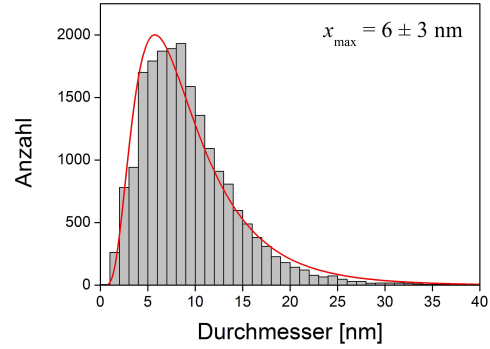
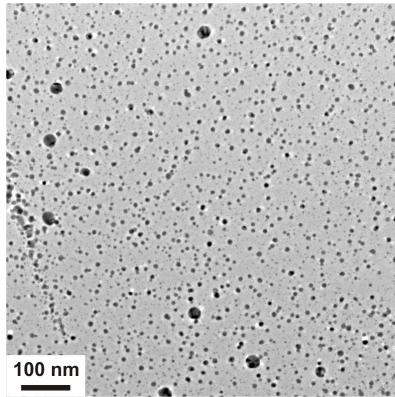
Für die weiteren Experimente wurden kolloidale Dispersionen nach den hier gefundenen Maßgaben hergestellt. Wesentliche Merkmale sind das Verhältnis PVP:Ag, das auf 2:1 festgelegt wurde und das Verhältnis Benzoin:Ag mit 1:1. Die PVP-Konzentration lag immer im Bereich von 5 bis 6 g/l mit herstellungsbedingten Schwankungen.

Neben der Morphologie der Nanopartikel ist auch die Stabilität der Dispersion über längere Zeiträume für eine spätere technische Anwendung relevant. Es zeigte sich, dass die hier verwendeten Dispersionen nur bedingt Lagerungsfähig sind und es zu einem Alterungsvorgang kommt. Interessanterweise kam es nicht zu einer Flockung, sondern es wurden zusätzliche, manchmal sogar kleinere Nanopartikel gebildet. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass das Silbernitrat nicht vollständig reduziert wurde. Dies zeigte sich auch bei vielen TEM-Präparaten. Sobald die als Präparatträger verwendeten beschichteten Kupfernetzchen mit der Dispersion in Kontakt kamen, konnten große Silberkristallite in Form von Verästelungen wachsen. Das dazu nötige Silber muss sich noch in Lösung befunden haben, da nicht Cluster von Nanopartikeln sondern große Kristalle gebildet wurden. In Abbildung 5.5 ist eine solche Struktur abgebildet.

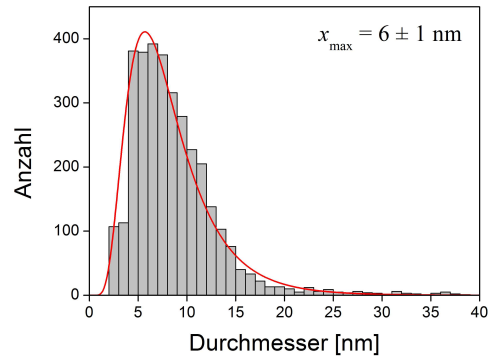
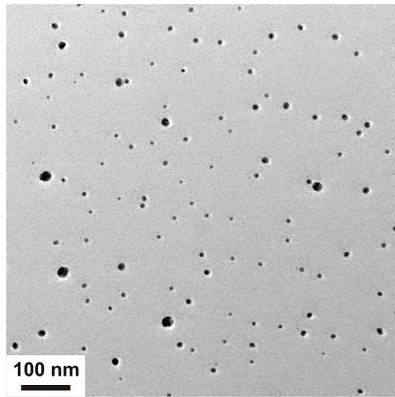
Eine weitere Beobachtung betrifft den Stabilisierungsmechanismus selbst. Es wurden Strukturen beobachtet, die durch Überbrückungsflockung zustande kommen und die Stabilität der Dispersion über längere Zeiträume einschränken könnten. Aufgrund der hohen Kettenlänge des verwendeten PVPs bilden sich sternförmige Agglomerate von Nanopartikeln wie sie in Abbildung 5.6 zu sehen sind.

¹vgl. Tab. 5.1

(a) Benzoin:Ag = 1:2



(b) Benzoin:Ag = 1:1



(c) Benzoin:Ag = 2:1

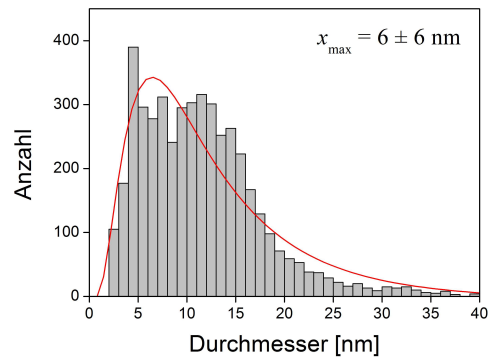
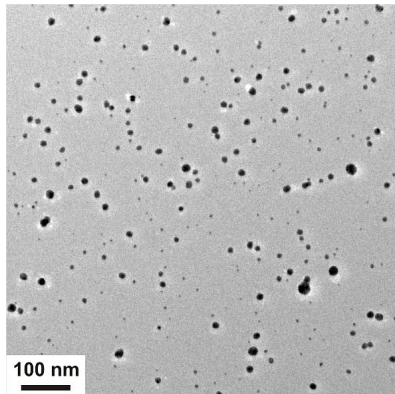
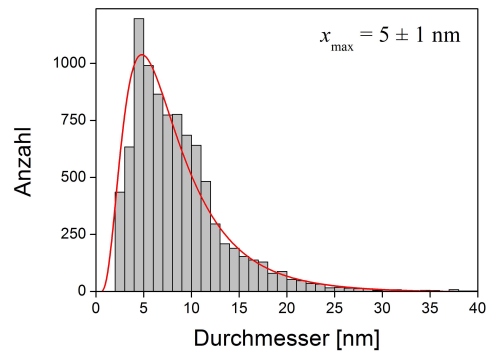
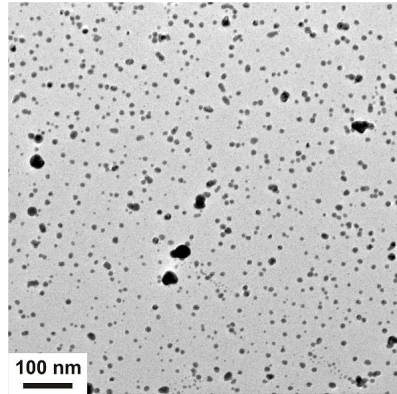
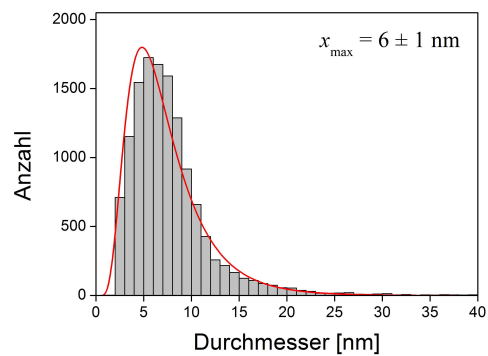
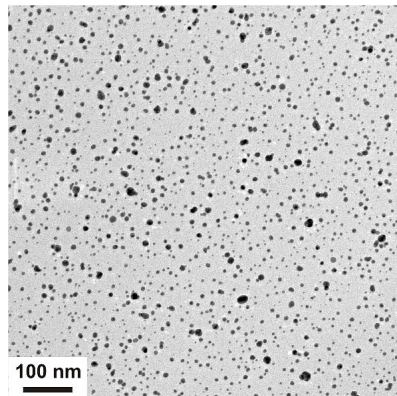


Abb. 5.3 TEM-Hellfeldaufnahmen und entsprechende Größenverteilungen von Silber-Nanopartikeln, die mit unterschiedlichen Benzoin:AgNO₃ Verhältnissen hergestellt wurden.

(a) PVP-Konzentration: 5,2 g/l



(b) PVP-Konzentration: 6,8 g/l



(c) PVP-Konzentration: 9,9 g/l

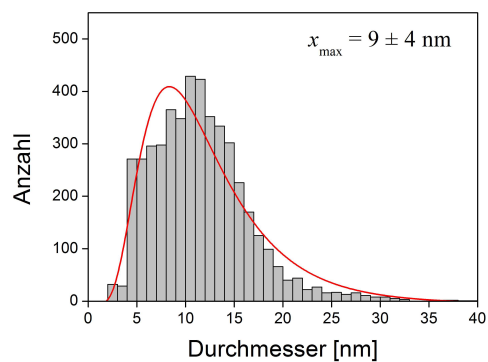
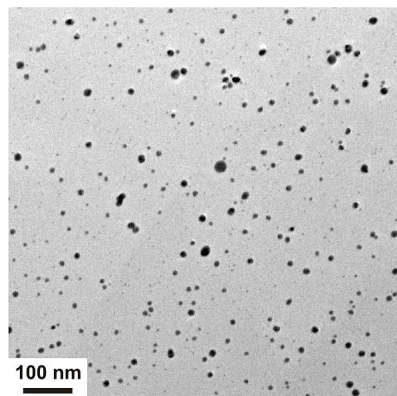


Abb. 5.4 TEM-Hellfeldaufnahmen und entsprechende Größenverteilungen von Silber-Nanopartikeln mit unterschiedlichen PVP-Konzentrationen.

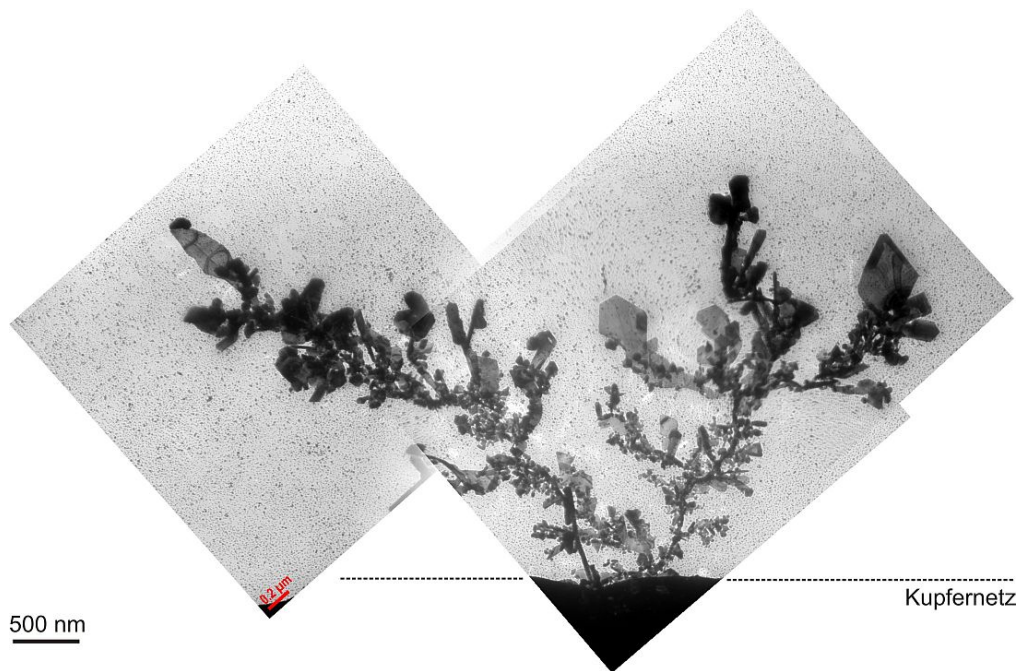


Abb. 5.5 Wenn das AgNO_3 nicht vollständig zu Nanopartikeln umgesetzt wurde, entstehen verästelte Silberkristallite auf den TEM-Präparaten.

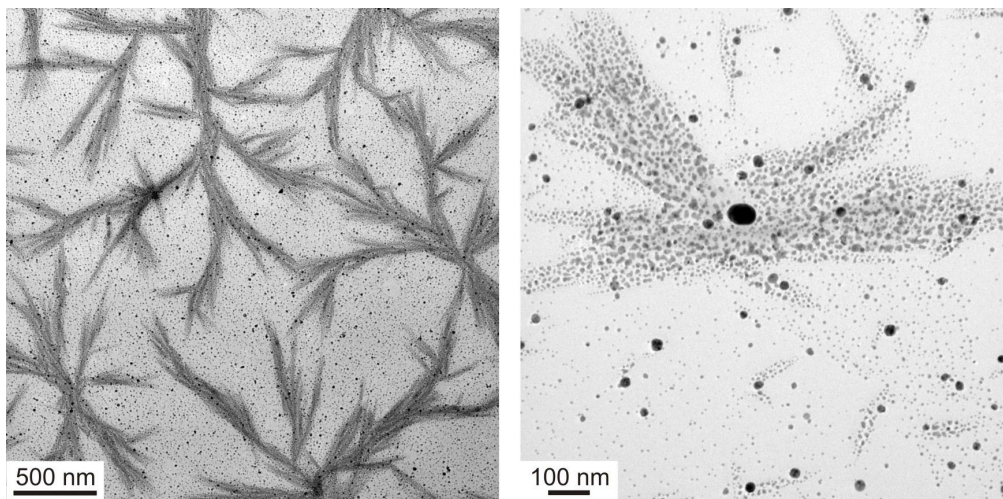


Abb. 5.6 Die hohe Kettenlänge des PVPs kann zu Überbrückungsflockung führen.

5.2 Polymer-zu-DLC-Transformation durch Ionenimplantation

Der zentrale Schritt bei der Herstellung von nanopartikelhaltigem DLC durch PDT ist die Ionenimplantation. Im Vordergrund der Untersuchungen steht daher die Aufklärung des Zusammenhangs typischer Implantationsparameter wie Ionenmasse, Energie und Fluenz mit den daraus resultierenden Eigenschaften der Kohlenstoffschicht. Darüber hinaus müssen auch mögliche Einflüsse der Ionenbestrahlung auf die Morphologie der Nanopartikel aufgedeckt werden. Für die experimentelle Bearbeitung beider Aspekte ist eine exakte Kontrolle der Implantationsparameter notwendig, welche nur bei einem Ionenstrahl-Implanter gegeben ist. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser grundlegenden Experimente vorgestellt, welche wiederum Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung der MeDIN sind.

5.2.1 Ionenmasse und Fluenz

Sowohl silberfreie als auch silberhaltige PVP-Schichten wurden mit einer Reihe von unterschiedlich schweren Ionen mit einer Energie von 130 keV bestrahlt, wobei die Fluenz in mehreren Schritten jeweils um den Faktor 10 erhöht wurde. Die einzelnen Parameter der Versuche sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Daneben sind auch Angaben zu Energieverlust und Reichweite zu finden, welche Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse sind.

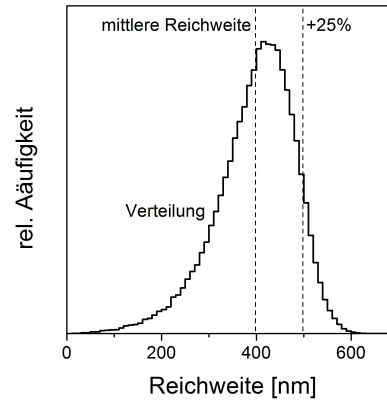
Tab. 5.2 Auflistung der in den Implantationsversuchen verwendeten Ionen und deren Energieverlust und Reichweite in PVP bei einer Energie von 130 keV

Ion	Masse amu	d_0 nm	S_e eV/Å	S_n eV/Å	Reichweite nm	D_0
H ⁺	1,0	1251	9,0	0,012	1510	0,83
He ⁺	4,0	1273	16,0	0,157	1180	1,08
C ⁺	12,0	418	24,8	2,67	529	0,79
Ne ⁺	20,2	978	22,6	8,8	397	2,46
Ar ⁺	39,9	451	32,2	30,9	202	2,23
Xe ²⁺	131,3	252	28,4	133,9	102	2,47

Wie man der Tabelle entnehmen kann, übersteigt die anfängliche Schichtdicke d_0 der Polymerfilme in der Regel die Ionenreichweite. Aus Vorversuchen ist jedoch bekannt, dass der Polymerfilm auf bis zu 1/3 seiner ursprünglichen Dicke komprimiert wird. Daher wurde versucht im Rahmen der technischen Möglichkeiten die Ausgangsschichtdicke möglichst groß zu wählen, um einerseits die vollständige Durchdringung

der Kohlenstoffschicht zu gewährleisten und andererseits eine für die Analyse ausreichende Schichtdicke zu erhalten.

Um einen sinnvollen Wert für die Ausgangsschichtdicke abzuschätzen, muss die Ionenreichweite in PVP mittels TRIM berechnet werden². Diese Berechnung ist in der Regel sehr verlässlich, jedoch kann man der Reichweitenverteilung am Beispiel von Neon in der nebenstehenden Abbildung entnehmen, dass ein hoher Anteil der Ionen deutlich tiefer eindringt, als die mittlere Reichweite angibt. Ein Maß hierfür ist das sog. *straggling*. Aufgrund dessen wird im Folgenden ein 25% höherer Wert der Reichweite in die Diskussion einbezogen.



Genau genommen müsste man die initiale Schichtdicke ausgehend vom Verdichtungsfaktor und der Reichweite in a-C:H abschätzen. Die Reichweitenbestimmung für a-C:H ist jedoch noch deutlich ungenauer als für PVP, da man die Zusammensetzung, Dichte und Bindungsstruktur des aus der Implantation resultierenden Materials zu Beginn nicht kennt. Insgesamt kann also nur eine grobe Vorgabe für die anfängliche Schichtdicke gemacht werden. Wie man weiter unten sehen wird, besteht jedoch eine gewisse Toleranz für die anfängliche Schichtdicke, sodass eine grobe Abschätzung in der Regel ausreichend ist.

Ob die für die Ausgangsschichtdicke gemachten Abschätzungen gerechtfertigt waren und innerhalb der Toleranz lagen, kann nach der Implantation anhand der relativen Schichtdickeänderung d/d_0 überprüft werden. In Abbildung 5.7 ist die Entwicklung der Schichtdickenänderung mit der Fluenz am Beispiel einer Neon-Implantation in zwei unterschiedlich dicke Filme zu sehen. In beiden Fällen kann die bereits oben erwähnte Reduktion auf etwa 1/3 der Ausgangsschichtdicke beobachtet werden. Anhand der Zusammensetzung und Dichte bei der jeweiligen Fluenz³ wurde die mittlere Reichweite berechnet, auf d_0 bezogen und ebenfalls in die Diagramme eingezeichnet. Der Vergleich mit d/d_0 zeigt, dass bei der etwa 500 nm dicken Polymerschicht (a) die Reichweite der Ionen bereits von Beginn an ausreichend ist, um die Schicht vollständig zu durchdringen. Hin zu höheren Fluenzen nimmt die Dicke jedoch deutlich stärker ab als die Reichweite. Dieses Verhalten ist auch bei der 1000 nm dicken Schicht (b) beobachtbar, so dass bei den höchsten Fluenzen ebenfalls eine fast vollständige Durchdringung gegeben ist, obwohl die Reichweite zunächst deutlich geringer ist als die Schichtdicke. In diesem Fall ist die Toleranz für die anfängliche Schichtdicke also sehr hoch. Im Allgemeinen wird die Toleranz vermutlich mit der Ionenreichweite skalieren

²Mit den entsprechenden Korrekturen der elektronischen Bremskraft, siehe Kapitel 2.4.

³Diese Ergebnisse folgen weiter unten.

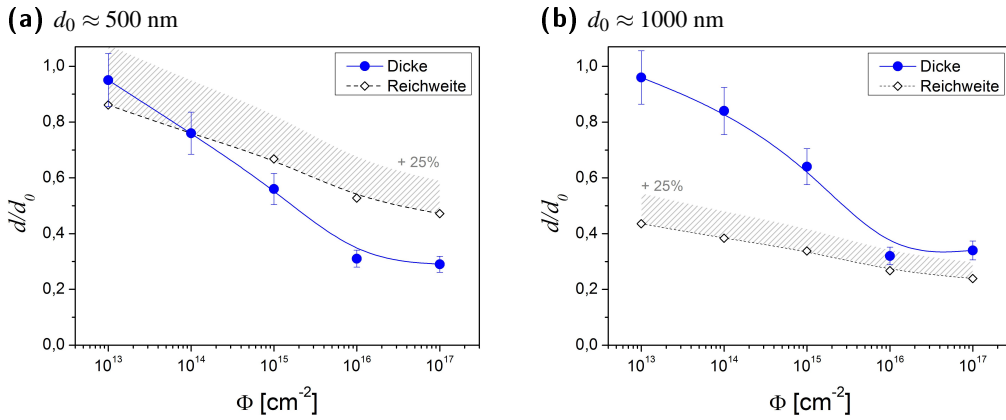


Abb. 5.7 Entwicklung der relativen Schichtdicke zweier PVP Filme unterschiedlicher Ausgangsschichtdicke d_0 mit zunehmender Fluenz durch Implantation mit 130 keV Ne^+ . Zusätzlich ist die ebenfalls auf d_0 bezogene Reichweite bei der jeweiligen Dichte und Zusammensetzung eingetragen.

und bei leichten Ionen und hohen Energien am größten sein.

In mehrerer Hinsicht ist es sogar günstig, die Schichtdicke des Ausgangsmaterials so einzustellen, dass eine Situation wie in Abbildung 5.7(b) gegeben ist. Zum Einen lassen sich dadurch höhere Schichtdicken des Endprodukts erzielen und zum Anderen ist davon auszugehen, dass die Schicht insgesamt homogenere Eigenschaften aufweist, da die Reichweitenverteilung der Ionen durch die Schicht wandert, während das Material verdichtet wird. Die Reichweitenverteilung bestimmt wiederum die Verteilung der Rückstoßatome sowie des nuklearen und elektronischen Energieeintrags, so dass im Mittel alle Bereiche der Schicht die gleiche Behandlung erhalten. Um einen Richtwert für die optimale Ausgangsschichtdicke angeben zu können, wird der Parameter D_0 definiert, der das Verhältnis der initialen Schichtdicke d_0 zur Ionenreichweite R_{PVP} in PVP wiedergibt:

$$D_0 = \frac{d_0}{R_{\text{PVP}}}. \quad (5.1)$$

In Tabelle 5.2 sind die entsprechenden Werte angegeben, wobei die Ne^+ -Implantation gemäß Abbildung 5.7(b) als näherungsweise optimal betrachtet werden kann. Dieser optimale Wert von etwa 2,4 weicht von dem eingangs erwähnten Faktor 3 ab, da hier die Reichweite in PVP zu Grunde gelegt wird, nicht die Reichweite im transformierten Material. R_{PVP} kann jedoch deutlich genauer bestimmt werden als $R_{\text{a-C:H}}$ und wird daher als Referenzgröße festgelegt.

Die Auswirkung der Ionenimplantation auf die Struktur und Zusammensetzung des Polymers wird in Abbildung 5.8 anhand des Wasserstoffgehalts (a) und der Dichte (b) deutlich, die jeweils über die Fluenz aufgetragen wurden. Grundsätzlich ist eine Abnah-

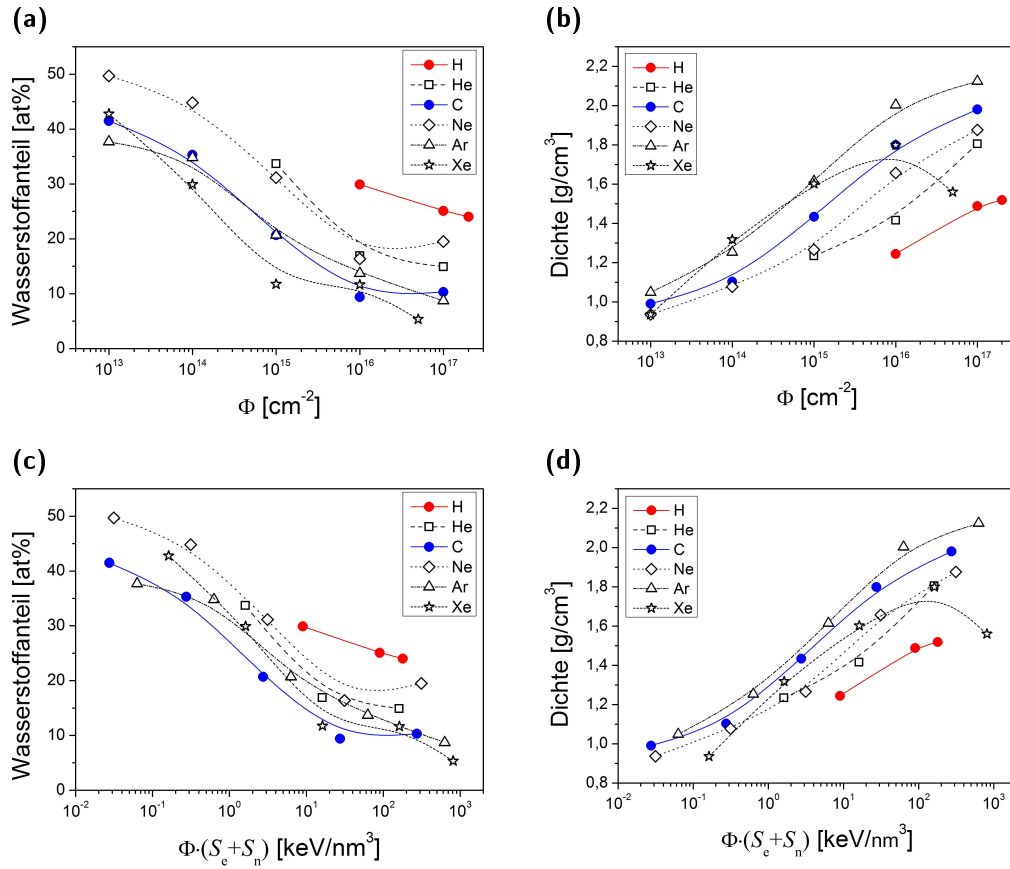


Abb. 5.8 Wasserstoffanteil und Dichte von PVP Filmen nach Implantation mit verschiedenen Ionen (130 keV), je einmal aufgetragen über die Fluenz und den Energieeintrag pro Volumen.

me des Wasserstoffanteils mit steigender Fluenz zu beobachten, die mit einer Zunahme der Dichte einhergeht, jedoch fällt die Veränderung für verschiedene Ionensorten sehr unterschiedlich aus. Der Grund dafür liegt darin, dass der Wasserstoffaustrieb und die Verdichtung durch den Energieeintrag der Ionen und nicht durch deren bloße Zahl bestimmt wird, wie bereits ausführlich in Kapitel 2 diskutiert. Es müssen sowohl nukleare als auch elektronische Wechselwirkung mit dem Target berücksichtigt werden, so dass der gesamte Energieeintrag pro Volumeneinheit $\Phi(S_e + S_n)$ als Abszisse sinnvoller ist als die Fluenz. Die entsprechenden Diagramme sind in Abbildung 5.8(c) und (d) zu finden. Diese Darstellung ist von den Unterschieden im Bremsvermögen bereinigt und lässt das deutlich engere Zusammenrücken der einzelnen Kurven erkennen.

Betrachtet man die Ergebnisse zunächst grob, stellt man fest, dass der Wasserstoffan-

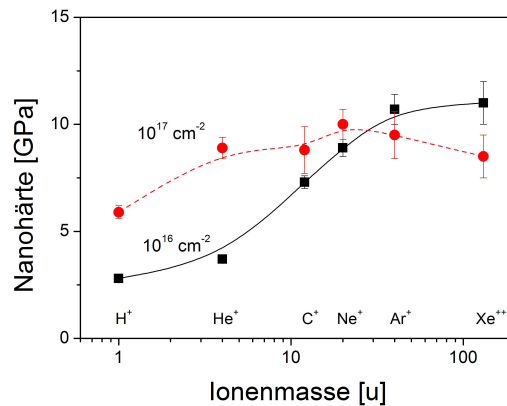


Abb. 5.9 Härte von Ag-PVP-Filmen nach Beschuss mit verschiedenen Ionen, aufgetragen über die Ionenmasse.

teil von 53 at% im unbehandelten PVP auf etwa 10 at% zurückgeht, während die Dichte von 1 g/cm^3 auf bis zu $2,1 \text{ g/cm}^3$ steigt. Diese Werte sind vergleichbar mit denen typischen diamantähnlichen Kohlenstoffs⁴. Besonders auffällig ist, dass der Wasserstoffverlust immer gleich verläuft, auch wenn der nukleare Energieverlust des Ions deutlich den elektronischen überwiegt (vgl. Tabelle 5.2). Dies bestätigt die in Kapitel 2.8 gemachte Annahme, dass neben elektronischer Anregung auch nukleare Stöße für den Wasserstoffaustritt relevant sind.

Eine etwas genauere Betrachtung der bei maximalem Energieeintrag erreichten Dichte zeigt, dass eine gewisse Abhängigkeit von der Ionensorte bestehen bleibt, die jetzt mit der Ionenmasse in Zusammenhang gebracht werden kann. Eine eindeutige Tendenz ist hier jedoch nicht erkennbar. Vermutlich liegt der Grund dafür vor allem in den unterschiedlichen Werten von D_0 , da die Menge des verdichteten Materials hiervon abhängt. Zusätzlich spielt der Unterschied zwischen reaktiven Ionen (H^+ und C^+) und Edelgasionen eine Rolle. Als Auffälligkeit ist an dieser Stelle zu nennen, dass vor allem bei der Implantation von Kohlenstoff eine deutlich höhere Dichte erreicht wird als erwartet. Dies lässt sich durch die Integration der implantierten Ionen in das Material erklären, wohingegen Edelgasionen ausdiffundieren. Mit Wasserstoff können dagegen keine besonders hohen Dichten erreicht werden, da er aufgrund seiner Masse kaum Kohlenstoffversetzungen auslösen kann, stattdessen aber selbst eingebaut wird.

Der Einfluss der Ionenmasse wird klarer, wenn man die Härte der transformierten Schicht in Abhängigkeit von Fluenz und Ionenmasse betrachtet. In Abbildung 5.9 sind die entsprechenden Messergebnisse für die zwei höchsten Fluenzen über die Ionenmasse aufgetragen. Nach der Implantation von $10^{16} \text{ Ionen/cm}^2$ nimmt die Härte mit steigender Masse stetig zu und erreicht Werte von 11 GPa. Verzehnfacht man die Flu-

⁴vgl. Tabelle 2.1 auf Seite 8

enz, steigt die Härte für leichte Ionen weiter an während sie für die schwersten Ionen wieder abnimmt. Es scheint also eine gewisse maximale Härte zu geben, die bei um so geringeren Fluenzen erreicht wird, je schwerer das Ion ist. Wird die für eine gegebene Ionenmasse optimale Fluenz überschritten, sinkt die Härte wieder.

Diese Beobachtung lässt sich wie folgt erklären: Bei Implantationsexperimenten an konventionell hergestelltem DLC ist beobachtet worden, dass Ionenbeschuss zu einer Abnahme der Härte führt [37, 92], da durch den Energieeintrag aktivierte Kohlenstoffatome vom sp^3 -hybridisierten Zustand in die thermodynamisch günstigere sp^2 -Hybridisierung übergehen können. Der umgekehrte Prozess ist jedoch unwahrscheinlich, so dass das Material nach und nach graphitisch wird. Diese Schlussfolgerung konnte mittels MD-Simulationen bestätigt werden [93]. Das Gleiche geschieht auch im Anschluss an die hier durchgeführte PDT. Nachdem das Polymer zu a-C:H transformiert wurde, wobei die Härte zunächst zunahm, führt weiterer Ionenbeschuss zur Graphitisierung und damit zu einer Abnahme der Härte.

Die Änderung der Härte im Zusammenhang mit Fluenz und Ionenmasse muss sich auch in den Bindungsverhältnissen widerspiegeln. Hierzu werden in Abbildung 5.10 Raman-Spektren von transformierten Polymerfilmen mit einer implantierten Fluenz von 10^{16} cm^{-2} (a) beziehungsweise 10^{17} cm^{-2} (b) für die verschiedenen Ionensorten gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurde der Hintergrund abgezogen und die Intensität normiert. Die Positionen der für amorphen Kohlenstoff typischen Signale, D und G, sind in der Abbildung gekennzeichnet. Bei geringer Fluenz ist deutlich zu erkennen, dass der G-Peak um so weiter zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist, je schwerer das zur Implantation verwendete Ion war. Bei der höheren Fluenz hat sich dieser Unterschied nahezu ausgeglichen. Wertet man die Spektren durch Anpassung von Gaußfunktionen aus und trägt die Position des G-Peaks über die Ionenmasse auf (Abb. 5.10(c)), findet man die eben beschriebene Tendenz wieder. Dabei fällt bei C^+ und Ar^+ jedoch die Abweichung des Messergebnisses vom Trend auf. Die entsprechenden Messpunkte sind mit * gekennzeichnet. Bei diesen beiden Versuchen gab es keine Temperaturüberwachung und die Proben konnten sich durch den Ionenstrom stark aufheizen. Wie in Kapitel 2.2 erklärt, führen zu hohe Substrattemperaturen jedoch zu einer schnelleren Graphitisierung. Die entsprechenden Messpunkte werden daher nicht in die Bewertung einbezogen.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses (d). Auch hier beobachtet man geringere Werte bei höheren Ionenmassen und einen Ausgleich bei höheren Fluenzen. Gemäß der Interpretation von Ramanspektren, wie sie in Kapitel 4.6 im Detail beschrieben wurde, weisen sowohl eine Verschiebung des G-Peaks zu kleineren Wellenzahlen als auch ein Absinken des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses auf eine Zunahme des sp^3 -Anteils bei C–C Bindungen hin. Die Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse von Ionenmasse und Fluenz ist also im Einklang mit den Härtemessungen.

Zusammenfassend betrachtet zeigen alle bisherigen Ergebnisse, dass PDT durch

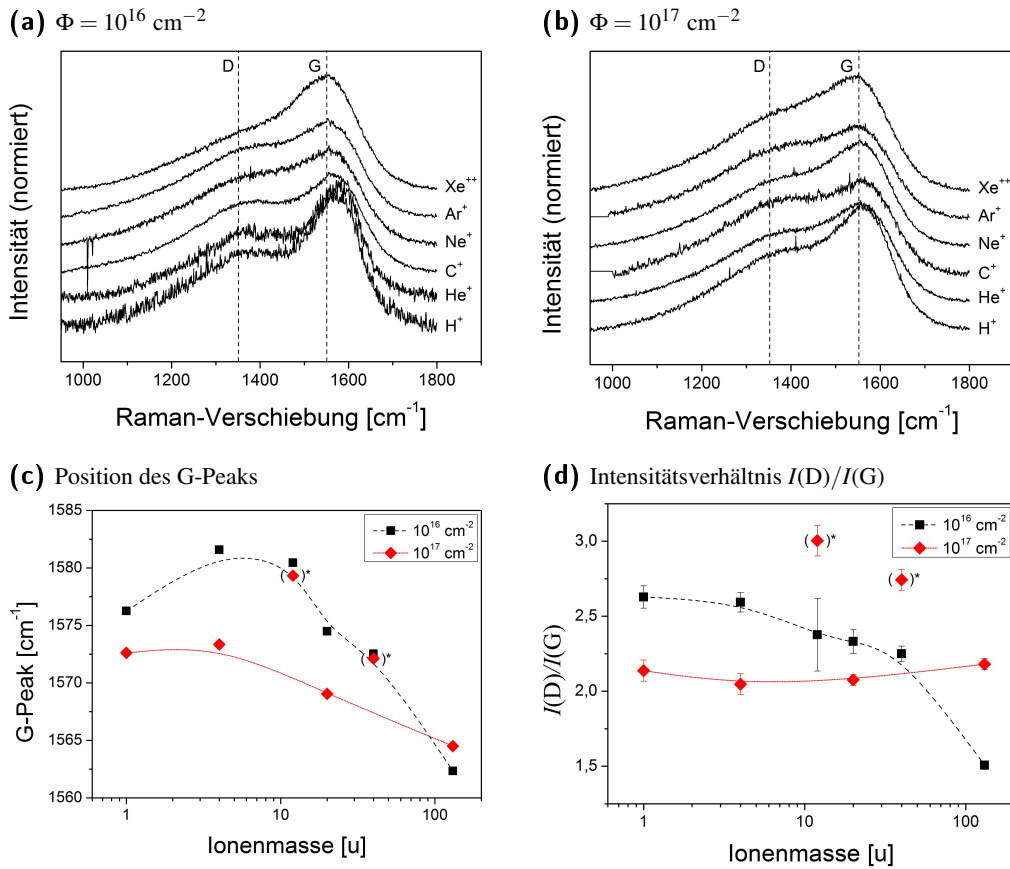


Abb. 5.10 (a), (b) Raman-Spektren von Ag-PVP nach Implantation mit verschiedenen Ionen. (c) Position des G-Peaks und (d) $I(D)/I(G)$ -Verhältnis jeweils aufgetragen über die Ionenmasse. (*siehe Text)

Ionenimplantation möglich ist. Es wird außerdem klar, dass entsprechend der geforderten Schichteigenschaften abgewogen werden muss, welche Ionensorte verwendet wird. Schwerere Ionen ergeben bereits bei geringen Fluenzen härtere Schichten, jedoch bei gleichzeitig geringerer Schichtdicke, da diese durch die Ionenreichweite bestimmt wird. Ionen mit einer geringeren Masse als Kohlenstoff, die eine sehr hohe Reichweite besitzen, eignen sich dagegen nicht zur PDT, da sie zwar zu einer gewissen Verdichtung in der Lage sind, aber nicht genug nuklearen Schaden verursachen, um eine ausreichend hohe Dichte zu schaffen. Folglich sind Ionen aus dem Elementbereich C bis Ar am günstigsten für die PDT. Sie bieten ein ausreichend hohes Verhältnis von nuklearer zu elektronischer Bremskraft bei gleichzeitig akzeptabler Reichweite.

Tab. 5.3 Schichtdicken, Reichweite und daraus abgeleitete Parameter zur Implantation von Ne^+ mit verschiedenen Energien.

	Energie keV	d_0 nm	d nm	R_{PVP} nm	d/d_0	D_0
mit Silber	20	118	46	63	0,39	1,9
	40	213	76	126	0,36	1,7
	70	303	107	216	0,35	1,4
	100	468	150	306	0,32	1,5
	130	978	309	395	0,32	2,5
ohne Silber	20	182	58	63	0,32	2,9
	40	220	65	126	0,30	1,7
	70	271	82	216	0,30	1,3
	100	431	129	306	0,30	1,4
	130	495	151	395	0,31	1,3

5.2.2 Ionenenergie

Neben der Ionenmasse und der Fluenz ist die Ionenenergie ein weiterer wichtiger Parameter, der einen starken Einfluss auf die PDT haben kann. Daher wurde eine Versuchsreihe mit variierender Ionenenergie im Bereich 20-130 keV durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen des letzten Abschnitts wurde zur Implantation Ne^+ mit einer Fluenz von 10^{16} cm^{-2} gewählt. In Tabelle 5.3 sind zu jeder Ionenenergie die Schichtdicken vor und nach der Implantation, die Reichweite in PVP sowie daraus abgeleitete Parameter angegeben. Die Implantationen wurden jeweils an einem silberhaltigen und einem silberfreien PVP-Film durchgeführt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, konnte bei fast allen Proben ein in etwa konstantes $D_0 < 2$ gewährleistet werden und damit eine vollständige, für alle Proben vergleichbare Verdichtung. Entsprechend ist der Verdichtungsfaktor d/d_0 bei allen Proben näherungsweise gleich.

Die Messung des Wasserstoffanteils ergab Werte zwischen 13 und 23 at%, es konnte jedoch keine signifikante Abhängigkeit von der Ionenenergie festgestellt werden. Der mittlere Wasserstoffgehalt aller zehn Messwerte beträgt $17 \pm 3 \text{ at\%}$. Ein ähnliches Bild zeigt innerhalb des großen Messfehlers auch die Dichte der Filme, wie in Abbildung 5.11(a) zu sehen ist. Hier ergibt sich ein Mittelwert von $1,6 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$, wobei die Dichte bei niedrigeren Ionenenergien etwas niedriger zu liegen scheint. Diese Ergebnisse sind absolut im Einklang mit den Schlussfolgerungen des letzten Abschnitts, wo Wasserstoffaustritt und Verdichtung auf die deponierte Energiemenge pro Volumen $\Phi(S_e + S_n)$ zurückgeführt wurden. Im betrachteten Energiebereich ist die Summe aus elektronischem und nuklearen Energieverlust näherungsweise konstant und damit auch die Energiemenge $\Phi(S_e + S_n)$, wie man Abbildung 5.11(b) entnehmen kann.

Allerdings nimmt der Anteil des nuklearen Energieverlusts in diesem Bereich drastisch ab und der Verlauf der Härte (Abb. 5.11(c)) folgt diesem Verlauf entsprechend. Of-

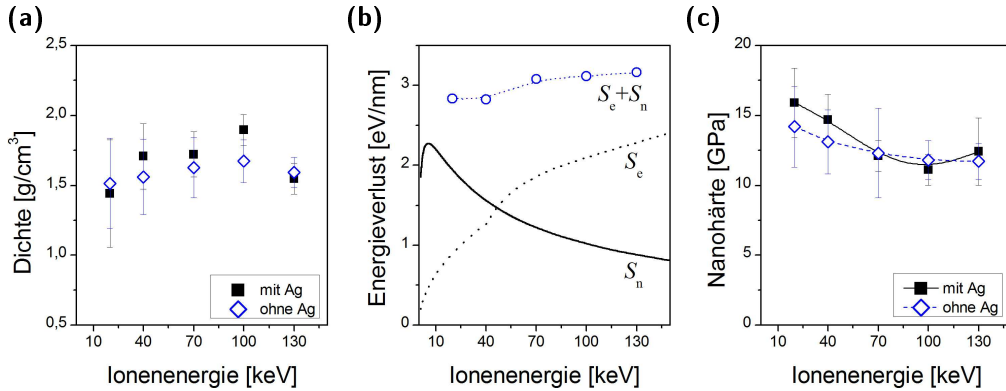


Abb. 5.11 Dichte (a) und Härte (c) von silberhaltigen und silberfreien PVP-Filmen nach Implantation von $10^{16} \text{ Ne}^+ \text{ cm}^{-2}$ mit verschiedenen Energien im Vergleich mit dem Energieverlust (b).

fensichtlich werden die mechanischen Eigenschaften des verdichteten Materials, konstante Randbedingungen wie Dichte und Wasserstoffanteil vorausgesetzt, alleine durch nukleare Stoßprozesse bestimmt, während die Verdichtung und der Austrieb des Wasserstoffs vom gesamten Energieeintrag abhängen. Um die mechanischen Eigenschaften beziehungsweise den diamantähnlichen Charakter von durch PDT erzeugtem a-C:H zu steigern, müssen also Implantationsparameter gewählt werden, bei denen der nukleare Energieverlust gegenüber dem elektronischen möglichst hoch ist.

Der Übergang von elektronischer Verdichtung, also einem Regime das vorwiegend durch elektronischen Energieverlust bestimmt wird, zu nuklearer Verdichtung, bei der nukleare Stöße dominieren, spiegelt sich auch in den Bindungsverhältnissen wieder. In Abbildung 5.12 sind dazu die Position des G-Peaks (b) und das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis (c) über der Ionenenergie aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass in beiden Fällen um so höhere Werte gemessen werden, je höher der Anteil an elektronischem Energieverlust ist. Bei gleicher Dichte und Zusammensetzung sind in einem durch nukleare Verdichtung entstandenem a-C:H also mehr sp^3 -Bindungen vorhanden als im Fall von elektronischer Verdichtung.

Auch bei der Variation der Ionenenergie zeigt sich wieder eine deutliche Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den nuklearen Stoßprozessen bei der PDT. Bei insgesamt gleichem Energieeintrag ist der Anteil des nuklearen Energieverlusts ausschlaggebend für die Bindungsverhältnisse und damit die mechanischen Eigenschaften des a-C:H. Gleichzeitig wurde deutlich, dass Dichte und Wasserstoffanteil von der Art des Energieverlusts unabhängig sind und lediglich durch die gesamte deponierte Energie $\Phi(S_e + S_n)$ bestimmt werden. Indirekt ist dies auch ein Beweis für die Abspaltung von Wasserstoff durch nukleare Stöße in gleichem Maße wie durch elektronische Anregung. Für eine optimierte PDT folgt aus diesen Ergebnissen, dass Ionenenergien mit

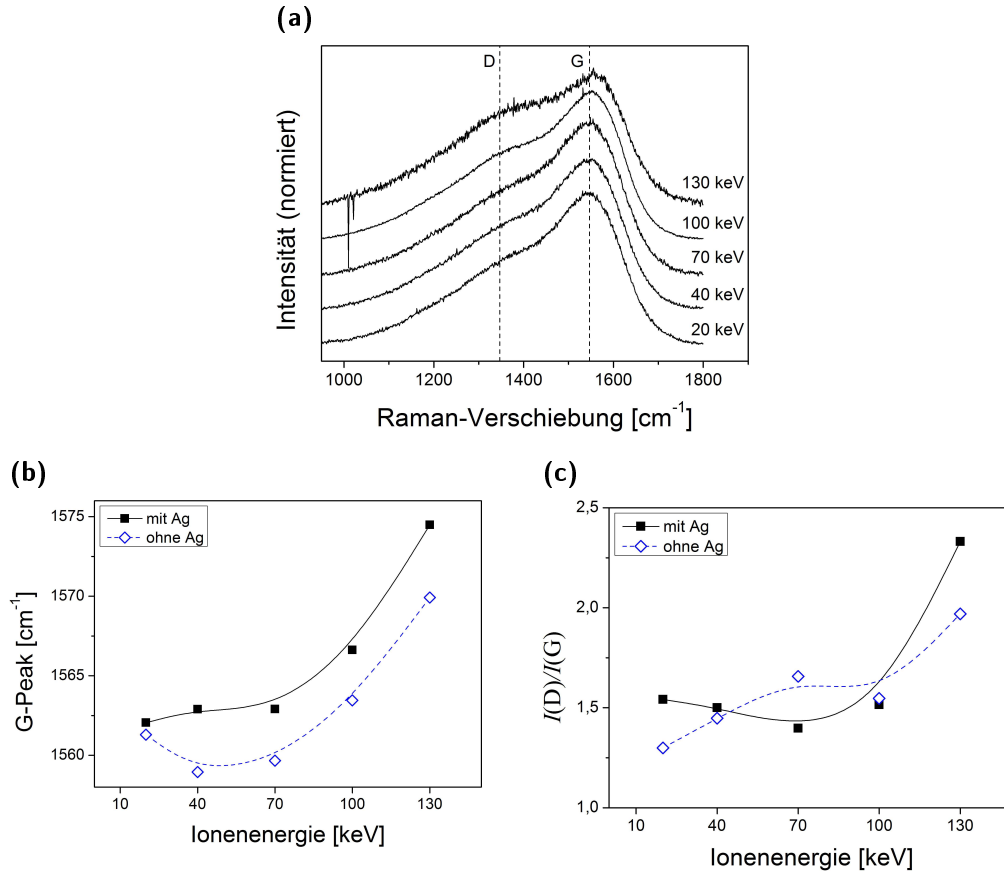


Abb. 5.12 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie an PVP und Ag-PVP nach Implantation von Ne^+ mit unterschiedlichen Energien.

einem Maximum in der nuklearen Bremskraft zu wählen sind. Da dies für Ionen aus dem Bereich C bis Ar bei relativ niedrigen Energien der Fall ist, muss wieder ein Kompromiss zwischen optimaler Verdichtung und hoher Schichtdicke, welche durch die Reichweite gegeben ist, gefunden werden.

5.2.3 Veränderung der chemischen Zusammensetzung

Bis zu diesem Punkt wurde nur der Wasserstoffaustrieb betrachtet, da er maßgeblich für die strukturelle Transformation eines Polymers zu a-C:H ist. Im Folgenden soll nun die Veränderung der anderen chemischen Bestandteile, also Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Silber untersucht werden. Darüber hinaus ist fraglich, in welchem Umfang das Nitrat, welches nach der Erzeugung der Silbernanopartikel in der Lösung zurückbleibt, bei der Tauchbeschichtung in das Nanokomposit eingebaut wird.

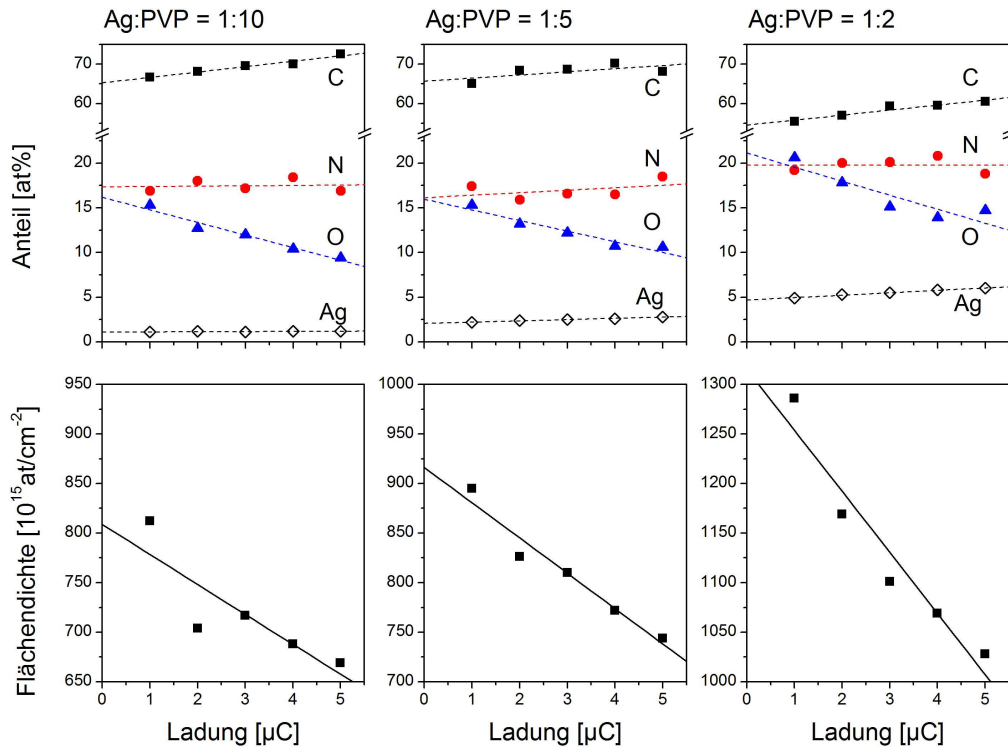


Abb. 5.13 Änderung der chemischen Zusammensetzung und der atomaren Flächendichte mit zunehmender Fluenz während einer RBS-Messung. Es werden die Ergebnisse für drei verschieden hohe Silberanteile gezeigt.

Die chemische Zusammensetzung der Ag-PVP-Schichten wurde wie oben mittels RBS analysiert. Allerdings ergab sich aufgrund der schwachen Signale von Stickstoff und Sauerstoff kein belastbares Ergebnis. Es konnte lediglich ein Hinweis auf das präferentielle Austreten von Sauerstoff gegenüber den restlichen Elementen gefunden werden. Wie bei der Bestimmung des Wasserstoffanteils stellt darüber hinaus die Veränderung der Probe durch den Analysestrahl eine zusätzliche Schwierigkeit dar.

Nimmt man jedoch an, die chemische Veränderung durch den He^+ -Beschuss bei der RBS ($\sim 2 \text{ MeV}$) ist zumindest qualitativ ähnlich zur Ionenimplantation mit 130 keV , ergibt sich eine elegante Lösung beider Probleme. Durch zeitaufgelöste RBS an unbehandeltem Ag-PVP kann die Veränderung der chemischen Bestandteile analysiert und gleichzeitig die tatsächliche Zusammensetzung extrapoliert werden. Zu diesem Zweck wurden PVP-Schichten mit unterschiedlich hohen Silberanteilen untersucht, wobei die RBS-Messung in mehrere Teilmessungen von je $1 \mu\text{C}$ unterteilt wurde.⁵ Die Auswertung dieser Teilmessungen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Man erkennt deutlich eine Abnahme des Sauerstoffanteils bei allen drei Proben. Der Stickstoffanteil bleibt nä-

⁵Normalerweise verwendet man $10 \mu\text{C}$ oder mehr.

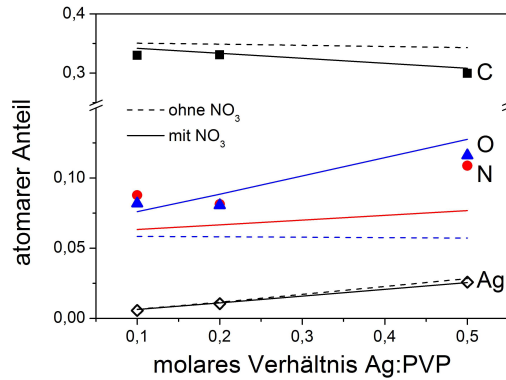


Abb. 5.14 Vergleich der gemessenen atomaren Bestandteile mit den theoretisch berechneten.

herungsweise gleich, während die Anteile von Silber und Kohlenstoff im Verhältnis zunehmen. Gleichzeitig beobachtet man eine Abnahme der Flächendichte, die um so stärker ist, je höher der Anteil an AgNO_3 in der ursprünglichen Lösung war.

Mit diesem Experiment wird also der oben gefundene Hinweis auf einen präferentiellen Sauerstoffverlust bestätigt. Vermutlich findet auch ein gewisser Verlust von Kohlenstoff und Stickstoff statt, da die Abnahme der Flächenbelegung nicht alleine durch den Sauerstoffverlust erklärt werden kann. Da der Wasserstoffanteil bei einer einfachen RBS-Messung nicht berücksichtigt wird, sind die hier angegebenen Konzentrationen zu hoch. Des weiteren ist davon auszugehen, dass der Verlust in Form von CH_x , NH_x und OH_x stattfindet, da physikalisches Sputtern durch MeV-Heliumionen unwahrscheinlich ist.

Extrapoliert man die Messergebnisse zu $0 \mu\text{C}$, erhält man die anfängliche chemische Zusammensetzung. Hier wurde aufgrund der geringen Zahl von Messwerten eine lineare Extrapolation durchgeführt. Tatsächlich ist jedoch ein exponentielles Verhalten anzunehmen, ähnlich dem des Wasserstoffauftriebs. Aus dem extrapolierten Kohlenstoffanteil lässt sich auf Basis des stöchiometrischen Verhältnisses von Kohlenstoff und Wasserstoff in PVP^6 der theoretische Wasserstoffanteil berechnen. Damit können alle anderen Anteile korrigiert werden und man erhält die tatsächliche initiale Zusammensetzung der Polymerschicht. Es gilt

$$c[\text{H}]' = 1,5 \cdot c[\text{C}]' \quad \text{und} \quad (5.2)$$

$$c[\text{X}] = \frac{c[\text{X}]'}{1 + c[\text{H}]'}, \quad (5.3)$$

wobei $c[\text{X}]'$ für den mit RBS gemessenen Anteil des Elements X steht und $c[\text{X}]$ für den tatsächlichen. Diese sind in Abbildung 5.14 über das molare Verhältnis Ag:PVP in

⁶ $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$

der Ursprungslösung aufgetragen. Zusätzlich sind die theoretischen Werte eingetragen, jeweils unter Einbezug und unter Vernachlässigung des Nitrats.

Betrachtet man zunächst den Silberanteil, sieht man eine sehr genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Messwert. Man kann also auf eine vollständige Integration des Silbers in das Nanokomposit schließen. Da das Silber nicht ausgetrieben wird, steigt sein Anteil durch die Implantation an. Die übrigen Messwerte weisen darauf hin, dass während der Tauchbeschichtung auch das Nitrat in die Schicht aufgenommen wird, wenn auch nicht zu 100%. Da jedoch der Sauerstoffanteil während der Implantation wieder deutlich reduziert wird, spielt das Nitrat in der Schicht für die Struktur des Materials keine Rolle. Dagegen muss der Stickstoffanteil berücksichtigt werden, wie z.B. bei der Ramanspektroskopie (Kapitel 4.6).

5.2.4 Ioneninduzierte Vergrößerung der Nanopartikel

Nachdem alle Aspekte der Kohlenstoffmatrix im Zusammenhang mit der PDT untersucht wurden, bleibt zuletzt die Frage zu klären, ob und in welcher Art und Weise die Silbernanopartikel durch die Ionenimplantation verändert werden. Dazu wurde der Querschnitt einer bei 100 keV mit C^+ implantierten Ag-PVP-Schicht im TEM untersucht. In Abbildung 5.15 ist dazu eine entsprechende Hellfeldaufnahme der gesamten Schicht und die Hochauflösungsaufnahme eines einzelnen Silberpartikels dargestellt. Die Nanopartikel sind gleichmäßig über die gesamte Tiefe der Schicht verteilt und wie die Hochauflösung zeigt, sind die Teilchen metallisch und größtenteils einkristallin. Es fällt jedoch auf, dass im oberen Bereich größere Partikel vorliegen als in tieferen Lagen.

Um zu bestimmen, ob die Größenverteilung bereits vor der Implantation vorlag oder ein Wachstum stattgefunden hat, wurde ein Ag-PVP-Film mit einem molaren Verhältnis von $AgNO_3$ zu PVP gleich 1:10 auf einem Siliziumsubstrat und gleichzeitig auf einem TEM-Netzchen abgeschieden. Die Siliziumprobe wurde mit 130 keV Ar^+ beschossen (10^{17} cm^{-2}) und im Querschnitt präpariert.⁷ Abbildung 5.16 zeigt den Vergleich der beiden Präparate. Vor der Implantation findet man eine hohe Zahl kleinster Partikel mit Durchmessern kleiner als 5 nm und nur vereinzelte Teilchen in der Größenordnung von 25 nm. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits in Kapitel 5.1 beobachtet. Nach der Implantation ändert sich das Bild drastisch. Jetzt beobachtet man nur noch Partikel mit ca. 10 nm Durchmesser, kleinere Partikel sind nur noch an der Oberfläche zu finden. Da die Probe während der Implantation auf $<50^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, ist ein thermisch aktiviertes Wachstum auszuschließen. Stattdessen kann davon ausgegangen werden, dass einzelne Silberatome innerhalb einer Stoßkaskade kurzzeitig mobil sind, und sich so zwischen den Partikeln bewegen können. Eine ausreichende räumliche Nähe der Partikel vorausgesetzt, können dann über die Dauer der Implantation, bei der jedes Volumenelement mehrfach von Ionen „durchmischt“ wird, große Parti-

⁷Unimplantiertes PVP kann aufgrund seiner Löslichkeit nicht im Querschnitt präpariert werden.

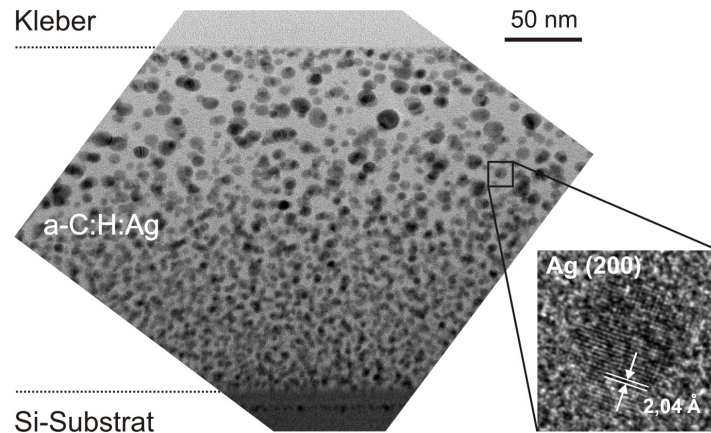


Abb. 5.15 TEM-Hellfeldaufnahme des Querschnitts einer Ag-PVP-Schicht nach Implantation von $10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ mit 100 keV. Daneben die hochauflösende Vergrößerung eines einzelnen Silberpartikels.

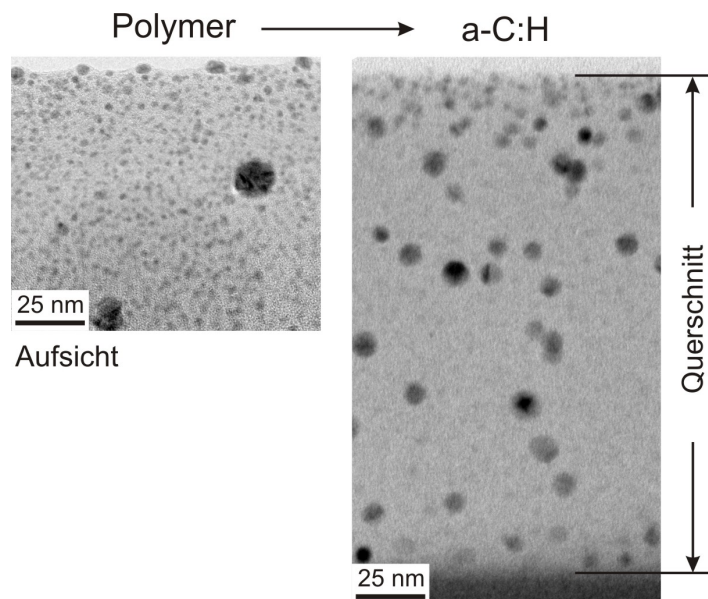


Abb. 5.16 Vergleich der Partikelmorphologie einer Ag-PVP-Schicht vor und nach der PDT.

kel heranwachsen. Kleine Partikel verschwinden dagegen nach und nach. Dabei gelten die gleichen energetischen Überlegungen, wie beim Wachstum der Partikel in der Lösung (siehe Kapitel 2.9). An der Oberfläche ist der Vergrößerungseffekt weniger stark ausgeprägt, da hier weniger Stoßprozesse stattfinden.

Zusammenfassend betrachtet verursacht die Ionenimplantation in das Nanokomposit also eine gewisse ioneninduzierte Vergrößerung der Silberpartikel, jedoch bleibt die nanokompositische Struktur des Materials insgesamt erhalten. Die Größe der Teilchen liegt auch nach intensiven Implantationen noch im Bereich von 10 bis 20 nm. Eine Segregation, Lagen- oder Phasenbildung konnte nicht beobachtet werden und die Silberpartikel liegen als metallische Nanokristallite vor. Damit ist erwiesen, dass es die MeDIN tatsächlich erlaubt, Partikelmorphologie und Matrixstruktur in getrennten Prozessschritten und damit weitestgehend unabhängig voneinander einzustellen.

5.3 Modellierung der Polymer-zu-DLC-Transformation

Nachdem die grundlegenden Effekte der Ionenimplantation in PVP im Bereich von 20-130 keV für verschiedene Ionen experimentell untersucht wurden, kann nun ein Modell zur Beschreibung der Polymer-zu-DLC-Transformation aufgestellt werden. Neben den Schlussfolgerungen und Ergebnissen des letzten Abschnitts werden hierzu auch die Grundlagen aus Kapitel 2 mit einbezogen. Im Folgenden werden alle relevanten Fakten gesammelt und die sich daraus ergebende Konsequenzen für das Modell diskutiert, bevor es im Anschluss explizit formuliert wird.

5.3.1 Randbedingungen

Wasserstoffaustrieb

Bei der Ionenimplantation in Polymere ist der Wasserstoffaustrieb der maßgebliche Effekt von dem alle weiteren Veränderungen des Materials abhängen. Er wurde bereits ausführlich in der Literatur beschrieben und entsprechende Modelle wurden in Kapitel 2.7 diskutiert. Zusätzlich zu bestehenden Modellen wurde in Kapitel 2.8 vorgeschlagen, dass auch nukleare Stöße Wasserstoffaustrieb verursachen können und im vorangegangenen Abschnitt aufgezeigt, dass diese Annahme richtig ist. Tatsächlich dominiert diese Art des Wasserstoffaustriebs sogar im Bereich der nuklearen Verdichtung. Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass sich die beiden Arten des Wasserstoffaustriebs nur in der Art der Abspaltung von H-Atomen unterscheiden, jedoch prinzipiell das gleiche exponentielle Abfallen des Wasserstoffgehalts bewirken.

Bei der Diskussion des *bulk molecular recombination model* wurde klar, dass es seine Gültigkeit verliert, wenn fundamentale Änderungen der Struktur auftreten, weil mehrere Parameter des Modells von Dichte, Wasserstoffanteil und Fehlstellendichte

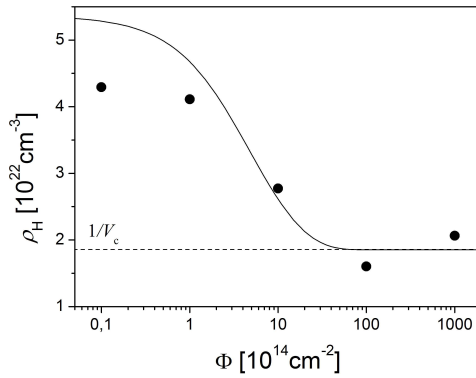


Abb. 5.17 Fit des Wasserstoffaustriebs am Beispiel der Ne^+ -Implantation.

Tab. 5.4 Ergebnisse der Anpassung des *bulk molecular recombination model* an die Ergebnisse der Fluenz-Versuchsreihe.

Ion	V_c \AA^3	κA \AA^2	$S_n + S_e$ eV/\AA	ϵ_c eV/\AA^3
He	68	3,6	16,2	4,5
Ne	54	8,1	31,4	3,9
Ar	67	27,4	63,1	2,3
Xe	99	63,0	162,3	2,6

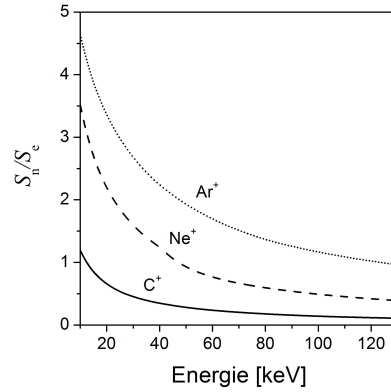
(traps) des Targetmaterials abhängen. Im Einzelnen sind das kritische Rekombinationsvolumen V_c und die kritische Energiedichte ϵ_c betroffen. Gleichzeitig wurde jedoch vermutet, dass sich diese Abhängigkeiten im Falle der PDT näherungsweise von selbst ausgleichen, da die Dichte des Materials im gleichen Maße zunimmt wie die Trappedichte. In Abbildung 5.17 ist die Wasserstoffkonzentration aus Abschnitt 5.2.1 für die Ne^+ -Implantation noch einmal über die Fluenz aufgetragen, zusammen mit einem Fit nach Gleichung 2.24. Aufgrund der wenigen Messpunkte und der stark fehlerbehafteten Bestimmung des H-Anteils mittels ERDA⁸ ist auch der Fit sehr ungenau. Legt man beim Fit den Nullwert auf den theoretischen Wasserstoffanteil im unbehandelten Polymer fest, erhält man vernünftige Werte für V_c und ϵ_c . In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse der entsprechenden Fits aufgelistet. Zur Berechnung von ϵ_c aus dem Rekombinationsquerschnitt (siehe Gleichung 2.25) wurde der gesamte Energieverlust $S_n + S_e$ verwendet. Die resultierende Energiedichte liegt etwas niedriger als der vermutete Wert, ist aber akzeptabel. Auch die Werte von V_c sind relativ niedrig, jedoch erklärbar, da bei der verwendeten Form des Modells ein weiteres Absinken der Wasserstoffkonzentration unter $1/V_c$ durch Diffusionseffekte bei hohen Fluenzen nicht berücksichtigt wurde.

Um den Wasserstoffaustrieb exakter nachvollziehen zu können, müssten in-situ Messungen während der Implantation durchgeführt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Jedoch ist die hier durchgeführte grobe Untersuchung bereits eine ausreichende Grundlage für die Simulation der Polymer-zu-DLC-Transformation. Der Wasserstoffaustrieb lässt sich trotz der drastischen Strukturänderung näherungsweise mit Gleichung 2.24 beschreiben, wobei elektronischer und nuklearer Energieeintrag berücksichtigt werden müssen. Für die kritische Energiedichte kann ein Wert von etwa 3 eV/\AA angenommen werden und für das Rekombinationsvolumen $60\text{-}100 \text{ \AA}^3$. Die Austriebscharakteristik ist also vom Verhältnis S_n/S_e unabhängig.

⁸siehe Fehlerdiskussion dort

Nuklearer Energieverlust

In Abschnitt 5.2 wurde mehrfach deutlich, dass der Anteil an nuklearem Energieverlust S_n an der gesamten deponierten Energie entscheidend für die resultierenden Bindungsverhältnisse und damit die mechanischen Eigenschaften des Materials ist. Ein hohes S_n/S_e -Verhältnis kann sowohl durch höhere Ionenmassen als auch durch verhältnismäßig niedrige Ionenenergien erreicht werden. In nebenstehender Abbildung ist dieser Zusammenhang für C, Ne und Ar im relevanten Energiebereich dargestellt. Der nukleare Energieverlust ist proportional zur Anzahl der Rückstoßatome und diese bestimmt wiederum den Grad der Verdichtung. In Abbildung 5.18 sind dazu die Tiefenverteilungen von Ionen (a), Rückstoßatomen (b) sowie phononischer und elektronischer Anregung (c) für die Implantation von C^+ und Ar^+ in PVP mit einer Energie von 100 keV dargestellt. Sie wurden mittels TRIM bestimmt. Man erkennt sehr gut, dass die *recoil*-Verteilung durch die Reichweite der Ionen vorgegeben ist und dass sie praktisch deckungsgleich mit der Phononenverteilung ist. Dabei wirkt sich das deutlich höhere S_n/S_e -Verhältnis von Ar^+ direkt auf die Anzahl der erzeugten Recoils pro Ion aus. Aufgrund der niedrigeren Versetzungsenergie von Wasserstoff [94] werden jeweils doppelt so viele H-Atome versetzt wie C-Atome.



Im vierten Diagramm (d) ist die relative Änderung der Dichte aufgetragen, die sich aus der Differenz von Fehlstellen (*vacancies*) und zur Ruhe gekommenen Rückstoßatomen (*interstitials*) ergibt.⁹ Ähnlich wie bei der Abscheidung von diamantähnlichem Kohlenstoff, wo unterhalb der Oberfläche durch Subplantation eine Verdichtungszone entsteht, findet auch hier eine Verdichtung statt, wobei die Lage der Verdichtungszone durch die Reichweite der Ionen bestimmt wird. Die maximale Verdichtung tritt knapp oberhalb des Maximums der Reichweitenverteilung auf, die implantierten Ionen schieben die angestoßenen Targetatome sozusagen vor sich her. Die Verdichtung, welche die Bindungsstruktur maßgeblich bestimmt, ist um so intensiver, je höher das S_n/S_e -Verhältnis ist. Die C^+ -Implantation stellt einen Sonderfall dar. Hier werden auch die Primärionen eingebunden anstatt wie bei Edelgasen wieder aus dem Material zu entweichen. Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der relativen Verdichtung.

Anders als bei der Subplantation mit Ionenenergien im Bereich von 100 eV liegt die Verdichtungszone im vorliegenden Fall in einer deutlich größeren Tiefe und darüber befindet sich ein mindestens ebenso breiter Bereich, der durch die hohe Zahl von Vakanzen ausgedünnt wurde. Dies hat mehrere Konsequenzen: Zum Einen muss geklärt werden welche Prozesse durch thermal Spikes in der Verdichtungszone und in

⁹Zur Berechnung wurde die zu TRIM äquivalente Version von POLDENS verwendet.

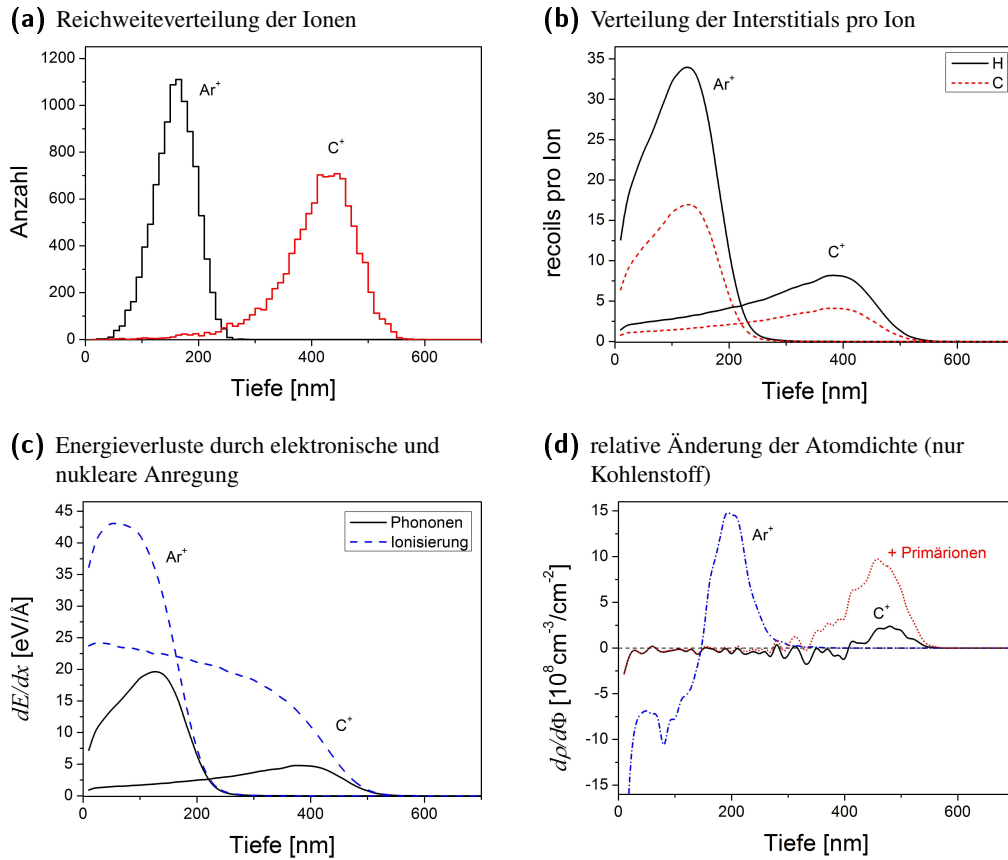


Abb. 5.18 TRIM-Simulation der Implantation von 100 keV Ar^+ und C^+ in PVP.

der Verdünnungszone ablaufen und zum Anderen muss untersucht werden wie sich die Verdünnungszone bei fortgesetzter Implantation verhält.

Thermische Spikes

Bei der Herstellung von DLC werden durch die Subplantation, also die Verdichtung des Materials unterhalb der Oberfläche, und durch die Neuordnung von Bindungen innerhalb der thermal Spikes sp^3 -Bindungen erzeugt. Dieser Prozess steht in Konkurrenz zur Relaxation von sp^3 hybridisierten Atomen in den thermodynamisch günstigeren sp^2 -Zustand, welche ebenfalls durch thermal Spikes beziehungsweise ioneninduzierte Diffusion hervorgerufen wird. Nur in einem schmalen Energiebereich des Ionenbeschusses bei etwa 100 eV überwiegt die sp^3 -Bildung gegenüber der Relaxation. Bei hohen Energien im keV-Bereich ist dagegen keine Neubildung von sp^3 -Bindungen zu erwarten.

Hofsäss verwendet zur Beschreibung der Bindungsänderung den Kontrollparameter

n_T/n_S , welcher die Anzahl von Bindungsänderungen im Verhältnis zur Zahl der Atome in einem thermal Spike wiedergibt (siehe Kapitel 2.6) [23]. Im Falle von $n_T/n_S > 1$ können alle Atome im Kaskadenvolumen umgeordnet werden und eine Hybridisierung entsprechend der lokalen Dichte annehmen. Wenn $n_T/n_S < 1$ ist, werden nur einzelne Atome aktiviert und verhalten sich kurzzeitig wie ein Interstitial, das mit hoher Wahrscheinlichkeit in die sp^2 -Hybridisierung übergeht.

Anhand der Abschätzungen, die Hofsäss in seinem Artikel im Detail für die Implantation von C^+ in ta-C beschreibt, wird klar, dass bei Ionenenergien im keV-Bereich eine vollständige Umordnung des Spikevolumens ausgeschlossen ist. Das Verhältnis n_T/n_S sinkt in diesem Energiebereich exponentiell ab. Unter für die PDT günstigen Bedingungen gilt also grundsätzlich $n_T/n_S \ll 1$. Für die Entwicklung der Bindungsstruktur während der PDT hat diese Tatsache folgende Konsequenzen:

In der Verdünnungszone werden überwiegend Vakanzen erzeugt, die einerseits die Dichte reduzieren und andererseits offene Bindungsplätze (*dangling bonds*) hinterlassen. Der Wasserstoffauftrieb hat den gleichen Effekt. Die wenigen thermisch aktivierten Atome wie auch Interstitials aus der Stoßkaskade werden bedingt durch die geringe Dichte mit hoher Wahrscheinlichkeit in die sp^2 -Hybridisierung übergehen. Da aber gemäß $n_T/n_S \ll 1$ nur wenige Atome ihren Bindungszustand ändern können, wird ein großer Teil des ursprünglichen sp^3 -Anteils erhalten bleiben.¹⁰ Die hohe Anzahl an *dangling Bonds* wird dabei eine Vernetzung von Polymerketten bewirken, wohingegen die durch fehlende Bindungsplätze verursachte Relaxation dadurch praktisch ausgeschlossen ist.

In der Verdichtungszone werden viele Interstitials eingelagert und hinzu kommen thermisch aktivierte Atome aus thermal Spikes, deren Anzahl in dieser Zone hoch ist, da hier auch das Maximum der phononischen Anregung liegt (siehe Abb. 5.18). Auch in der Verdichtungszone wird der Wasserstoffauftrieb freie Bindungsplätze schaffen, dabei aber gleichzeitig die Dichte wieder etwas reduzieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Interstitial aufgrund der umgebenden Dichte in den sp^3 -Zustand gelangt ist also auch in der Verdichtungszone noch relativ gering, könnte aber durch die hohe Zahl freier Bindungsplätze zusätzlich erhöht werden. Summa summarum wird auch hier der Anteil an ursprünglich vorhandenen sp^3 -Atomen auf Dauer sinken, wie schnell, hängt vom Wechselspiel aus Verdichtung und Wasserstoffauftrieb ab.

Zusammenfassend muss für die PDT also davon ausgegangen werden, dass bei den gegebenen Ionenenergien keine nennenswerte Neubildung von sp^3 -Bindungen möglich ist. Stattdessen wird der im unbehandelten Polymer vorhandene sp^3 -Anteil nach und nach reduziert, und zwar um so schneller, je höher der nukleare Energieeintrag S_n , und um so langsamer, je höher die Anzahl an neu erzeugten freien Bindungsplätzen. Da freie Bindungsplätze vor allem durch den Wasserstoffauftrieb erzeugt werden, welcher von der Art des Energieverlusts unabhängig ist, müssten Ionen mit einem hohen S_n/S_e -

¹⁰In PVP sind 5 von 6 C-Atomen sp^3 -hybridisiert.

Verhältnis zu einer schnelleren Graphitisierung führen. Genau dieses Verhalten wurde in Kapitel 5.2 für schwere Ionen wie Ar^+ und Xe^{2+} beobachtet. Allerdings zeigte die Versuchsreihe zu unterschiedlichen Ionenenergien von Ne^+ ein widersprüchliches Ergebnis. Hier wurden höhere Härten erzielt, je höher das S_n/S_e -Verhältnis war. Bei leichteren Ionen wie Ne^+ ist jedoch der Energieeintrag $\Phi(S_e + S_n)$ insgesamt niedriger. Dadurch verlagert sich der Wasserstoffaustrieb relativ zur Bindungsänderung und ein hohes S_n/S_e -Verhältnis begünstigt eher die Vernetzung und Verdichtung unter sp^3 -Erhalt. Erst bei viel höheren Fluenzen kommt es zu einer Graphitisierung.

Die Erzeugung einer diamantartigen Schicht aus einem Polymer ist also nur dann möglich, wenn der Wasserstoffaustrieb langsamer abläuft, als die Umwandlung von sp^3 zu sp^2 . Gleichzeitig muss aber eine ausreichende Dichte erreicht werden, was wiederum nur durch ausreichenden nuklearen Energieeintrag möglich ist.

Rolle der Verdünnungszone

Durch den ioneninduzierten Transport von Targetatomen in tiefere Lagen kommt es zur Ausbildung einer Zone im oberen Bereich der Polymerschicht, welche durch starken Materialverlust gekennzeichnet ist (siehe Abb. 5.18(d)). Der Wasserstoffaustrieb führt zu einem zusätzlichen Verlust von Atomen. Unter diesen Bedingungen sinkt die Bindungsenergie der verbleibenden Atome aufgrund fehlender Nachbaratome weiter ab und es können zusätzliche Verluste durch Sputtern oder Rekombination und Ausdiffusion größerer Moleküle wie CH_4 oder CO_x und H_2O ¹¹ auftreten. Das zurückbleibende Material wird schließlich relaxieren und in sich zusammenfallen. Dieser Prozess läuft auf einer ähnlichen Zeitskala ab wie die Ausdiffusion rekombinierter Moleküle und ist damit deutlich langsamer als ioneninduzierte Versetzungs- und Umordnungseffekte [21]. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird sich eine Dichte einstellen, die der lokalen Zusammensetzung und Bindungskonfiguration entspricht.

Dieser Vorgang kommt vor allem in der frühen Phase der Implantation zum Tragen und führt zum schnellen Absinken der Schichtdicke. Die darauf folgende Verlagerung des Implantationsprofils führt zur Verdichtung tiefer gelegener Bereiche des Materials. Dafür wird die anfängliche Verdichtungszone nun einen gewissen Material- bzw. Dichteverlust erleiden, jedoch weniger ausgeprägt als das ursprüngliche Polymer, da der Wasserstoffanteil bereits deutlich reduziert wurde und eine stärkere Vernetzung herrscht.

Im Angesicht dieser Überlegungen wird die hohe Toleranz der PDT gegenüber der Ausgangsschichtdicke erklärbar. Die hohe anfängliche Kompression des Materials hat das Wandern des Implantationsprofils in die Tiefe zur Folge. Entsprechend kann die Schichtdicke des Polymers die Ionenreichweite zu Beginn der Implantation um einen Faktor D_0 von bis zu 2,4 überschreiten und dennoch wird der Polymerfilm bei ausreichender Fluenz vollständig von Ionen durchdrungen.

¹¹Bei sauerstoffhaltigen Polymeren wie PVP und aufgrund des enthaltenen Nitrats, vgl. Kapitel 5.2.3

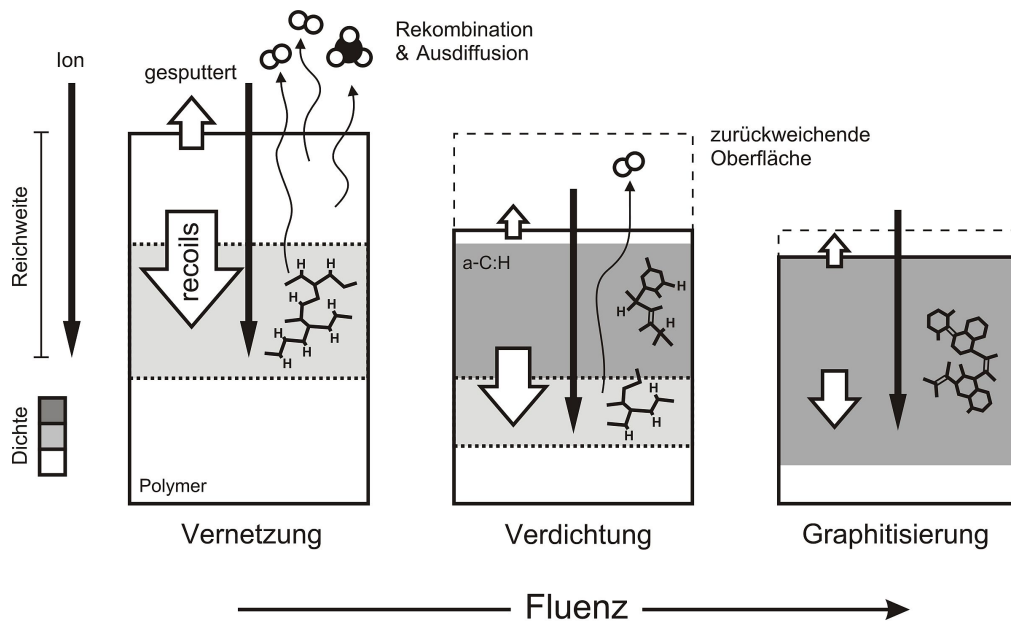


Abb. 5.19 Darstellung der Polymer-zu-DLC-Transformation im 3-Phasen-Modell.

5.3.2 Modell

Aus den Randbedingungen und Vorüberlegungen kann geschlussfolgert werden, dass der Prozess der PDT in mehreren Phasen abläuft, die jeweils durch einen bestimmten, in dieser Phase dominierenden Effekt der Ionenimplantation gekennzeichnet sind. Im Wesentlichen können drei Phasen identifiziert werden, wobei der Übergang zwischen den einzelnen Phasen fließend ist. In Abbildung 5.19 sind die drei Phasen, Vernetzung, Verdichtung, und Graphitisierung, in einem Schaubild dargestellt. Die einzelnen Phasen können folgendermaßen charakterisiert werden:

Vernetzung

Die frühe Phase der PDT wird vor allem durch den Wasserstoffaustritt und die Ausbildung der Verdünnungs- und Verdichtungszone bestimmt. In beiden Zonen hat der Wasserstoffaustritt die Vernetzung einzelner Polymerketten zur Folge. Mit zunehmender Fluenz wird so eine amorphe Kohlenstoffstruktur entstehen. Wie oben gezeigt, bestimmt vor allem die lokale Dichte die Änderung der Bindungsstruktur, wobei die Neubildung von sp^3 -Bindungen unwahrscheinlich ist. In der Verdünnungszone werden daher einzelne Atome mit einer etwas höheren Rate in den sp^2 -Zustand wechseln als in der Verdichtungszone, prinzipiell findet jedoch in beiden Zonen der gleiche Vorgang statt. In der Verdichtungszone wird so eine stärkere Vernetzung stattfinden, die Verdünnungszone wird dagegen durch den oben beschriebenen Materialverlust und die damit verbundenen Effekte zu einer dünnen Oberflächenschicht mit geringer Dichte zusammen-

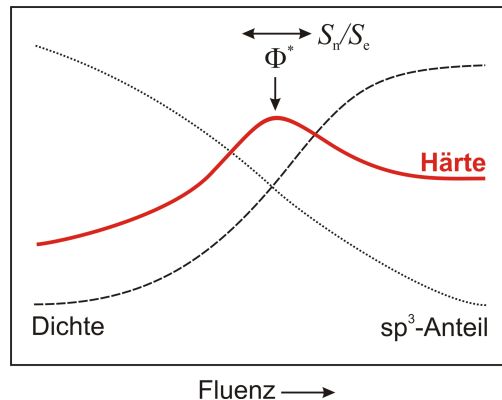


Abb. 5.20 Qualitative Abhängigkeit der Härte von Fluenz und S_n/S_e .

schrumpfen und unter Umständen sogar vollständig abgetragen werden.

Verdichtung

Durch das Schrumpfen der ausgedünnten Oberflächenlage verschiebt sich das Implantationsprofil in tiefere Bereiche des Polymers. Am unteren Ende der Schicht werden dadurch nach und nach neue Ebenen vernetzt und verdichtet. Darüber gelegene Zonen unterliegen einer gewissen Schädigung, jedoch in geringerem Maße als in der Anfangsphase der PDT, da sie bereits stark verdichtet sind und der Wasserstoffanteil bereits deutlich abgenommen hat.

In der Verdichtungsphase kommt das Wechselspiel zwischen Verdichtung/ Vernetzung einerseits und sukzessiver Erhöhung des sp^2 Anteils andererseits voll zum Tragen. Bei einer gewissen Fluenz Φ^* , welche über das S_n/S_e -Verhältnis von Ionensorte und -energie abhängt, wird sich eine optimale a-C:H Struktur einstellen, die durch eine genügend hohe Dichte bei gleichzeitig ausreichend hohem sp^3 -Anteil charakterisiert ist. Auch der erreichbare Maximalwert der Härte wird von S_n/S_e abhängen. In Abbildung 5.20 wird der Zusammenhang anhand eines qualitativen Diagramms verdeutlicht. Die Ionenimplantation sollte im Idealfall bei Φ^* gestoppt werden, da die PDT an diesem Punkt abgeschlossen ist.

Graphitisierung

Wird die optimale Fluenz Φ^* überschritten, setzt als letzte Phase die Graphitisierung ein, die eigentlich nicht mehr zur PDT zu zählen ist. In diesem Stadium kann keine nennenswerte Verdichtung mehr stattfinden, da die Vorwärtsbewegung des Implantationsprofils praktisch zum Erliegen kommt. Der Wasserstoffgehalt ist soweit abgesunken, dass es nicht mehr zur Rekombination von H_2 Molekülen kommen kann, und die positive Wirkung auf den Erhalt von sp^3 -Bindungen durch das Freiwerden von Bindungsplätzen somit entfällt. Die Umordnung und Relaxation von Atomen in den thermal

Spikes wird aber uneingeschränkt fortgesetzt, weshalb das Material nach und nach zu amorphem Graphit umgewandelt wird. Darüber hinausgehende Effekte wie zum Beispiel ein erneutes Anschwellen der Schicht aufgrund der geringeren Dichte von Graphit sind ebenfalls zu erwarten. Diese sollen hier aber nicht besprochen werden, da sie für die vorliegende Arbeit nicht relevant sind.

Das Modell in der hier vorliegenden Form lässt nur qualitative Vorhersagen über die Eigenschaften des aus der PDT resultierenden Materials zu, obwohl ihm experimentelle Daten zugrunde liegen und anerkannte empirische Modelle zu einzelnen Teilprozessen vorhanden sind. Eine quantitative Modellierung ist jedoch auf Basis der vorhandenen Daten nicht möglich. Es ist fraglich, ob die komplexe Wechselwirkung der einzelnen Teilprozesse der PDT durch reale Implantationsexperimente überhaupt aufgelöst werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher versucht die PDT mithilfe einer Computersimulation, dem POLDENS-Programm, nachzuvollziehen. Dies eröffnete die Möglichkeit gezielt einzelne Teilprozesse auszuschalten oder zu modifizieren, um so zu überprüfen inwieweit die hier entwickelte Modellvortstellung der PDT richtig ist.

5.4 Simulation des Transformationsvorgangs – POLDENS

In Kapitel 2.5 wurden die Computersimulationen TRIM und TRIDYN vorgestellt, die zur Untersuchung der Ionenimplantation in Festkörper entwickelt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm POLDENS entwickelt, welches eine Erweiterung von TRIDYN darstellt. Es ist auf den Ionenbeschuss von Polymeren spezialisiert und wurde um die Behandlung des Wasserstoffaustriebs und der Bindungsänderung in thermal Spikes erweitert. Die theoretischen Grundlagen dieser beiden Effekte wurden in den Kapiteln 2.6 bis 2.8 vorgestellt. Im Folgenden werden die Anpassungen an den Spezialfall der Implantation in Polymere und die Implementierung des Wasserstoffaustriebs und der Bindungsänderung in POLDENS erläutert.

Der Algorithmus zur Berechnung der Stoßkaskaden und des nuklearen Energieverlusts ist mit TRIM identisch. Die Darstellung des Targets und die dynamische Relaxation wurden ähnlich wie bei TRIDYN implementiert. Es besteht aus einem Stapel von N_L Lagen der Dicke d_i ($i \in [1 \dots N_L]$), die ein amorphes Gemisch aus C und H darstellen. Die Struktur der i -ten Lage wird durch die atomare Dichte ρ_i , den Wasserstoffanteil $c[\text{H}]_i$ und den sp^3 -Anteil¹² $c[\text{sp}^3]_i$ beschrieben. Eventuelle Anteile weiterer Elemente werden nicht berücksichtigt, da sie für die Polymer-zu-DLC-Transformation eine untergeordnete Rolle spielen. Die Berechnung des elektronischen Energieverlusts erfolgt in POLDENS wahlweise nach der LSS-Theorie und der korrigierten Bragg-Regel oder

¹²bezogen auf den reinen Kohlenstoffanteil

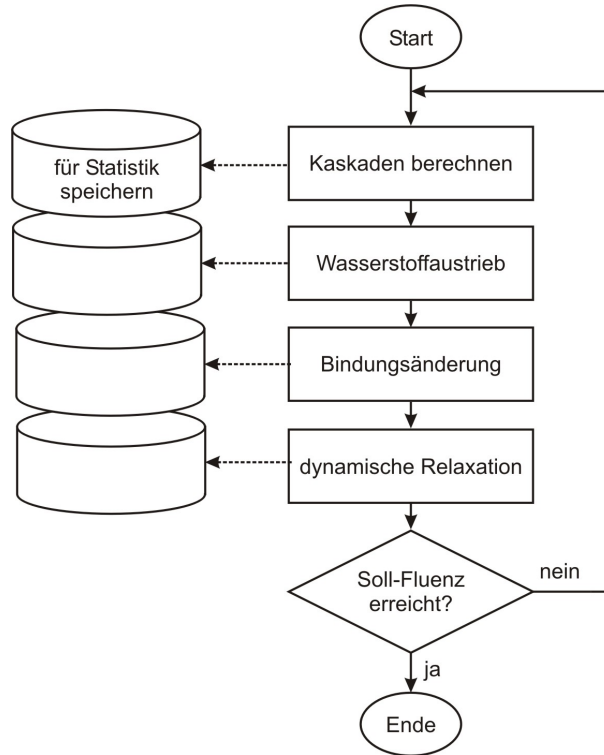


Abb. 5.21 Schematischer Ablauf der POLDENS-Simulation

auf Basis tabellarischer Werte des Bremsvermögens S_e (z.B. aus TRIM).

Der Ablauf von POLDENS ist in Abbildung 5.21 anhand eines Flussdiagramms dargestellt. Im Gegensatz zu TRIDYN können wahlweise $n \geq 1$ Kaskaden berechnet werden, bevor eine Anpassung des Targets und eine dynamische Relaxation durchgeführt werden. Die Einzelheiten der Implementierung sind zu umfangreich um an dieser Stelle diskutiert zu werden und sie tragen nicht zum Verständnis der Simulation bei. Daher wird hierzu auf den Quellcode des Programms verwiesen, der unter der auf Seite 123 angegebenen Internetadresse frei zugänglich ist.

Wasserstoffaustrieb

Zur Simulation des Wasserstoffaustriebs sind zwei separate Mechanismen vorgesehen. Um den durch elektronische Anregung gelösten Wasserstoff zu erfassen, wird in jeder Lage der mittlere elektronische Energieverlust ΔE_e und der vom Primärion zurückgelegte Weg Δx verwendet, um den Rekombinationsquerschnitt $K \equiv \kappa A$ zu berechnen (siehe Gleichung 2.25 auf Seite 26).

$$K = \frac{\Delta E_e}{\Delta x} \cdot \frac{1}{\epsilon_c} \quad (5.4)$$

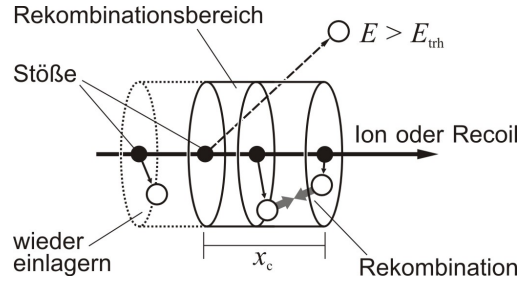


Abb. 5.22 Arbeitsweise der Rekombinationsbehandlung in POLDENS.

Dabei geht die in Abschnitt 5.3 ermittelte kritische Energiedichte ε_c als Eingabeparameter ein. Anschließend kann gemäß Gleichung 2.20 die Anzahl der in der i -ten Lage rekombinierten H-Atome Δn_H in Form einer Flächenbelegung berechnet werden.

$$\Delta n_H = K \cdot c[H]_i \rho_i d_i (c[H]_i \rho_i V_c - 1) N_{\text{ion}} \Delta \Phi \quad (5.5)$$

Das kritische Rekombinationsvolumen V_c stellt hierbei ebenfalls einen Eingabeparameter dar und $N_{\text{ion}} \Delta \Phi$ beschreibt die Fluenz der implantierten Ionen, die sich aus der Anzahl der berechneten Kaskaden N_{ion} und dem Fluenzinkrement pro Ion¹³ $\Delta \Phi$ zusammensetzt.

Wasserstoff, der durch direkte Rekombination beim Stoß verloren geht, wird bereits während der Berechnung der Kaskade ermittelt. Dazu werden bei der Erzeugung von Wasserstoffrückstoßatomen und beim Zusammentreffen zweier Wasserstoffatome in der Stoßkaskade die Rekombinationsbedingungen aus Kapitel 2.8 überprüft. Ist die Energie eines dieser Atome kleiner als eine vorgegebene Schwellenenergie E_{trh} , wird das Atom an eine Funktion übergeben, die überprüft, ob sich weitere freie Atome innerhalb der Rekombinationsdistanz x_c befinden. Die Funktion dieses *recombination handlers* ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Er kann als Volumen V_c betrachtet werden, das sich mit dem Ion durch das Target bewegt und freie H-Atome aufnehmen kann. Befinden sich zu einem Zeitpunkt zwei oder mehr Atome im Handler, können sie sofort rekombinieren. Bleibt ein Atom hinter dem Rekombinationsbereich zurück, wird es wieder in das Target integriert. Die Zahl rekombinierter Atome wird in jeder Lage gespeichert und bei der Anpassung des Wasserstoffanteils zu Δn_H addiert.

Nachdem der gesamte Wasserstoffverlust einer Lage berechnet wurde, kann die neue Konzentration $c[H]'_i$ berechnet werden. Dabei werden die in der Lage enthaltenen Atome wieder als Flächendichte $n_i = \rho_i \cdot d_i$ zugrundegelegt.

$$c[H]'_i = \frac{c[H]_i n_i - \Delta n_H}{n_i - \Delta n_H} \quad (5.6)$$

¹³In TRIDYN wird von „Pseudoprojektilen“ gesprochen, die jeweils eine Fluenz von $\Delta \Phi$ repräsentieren.

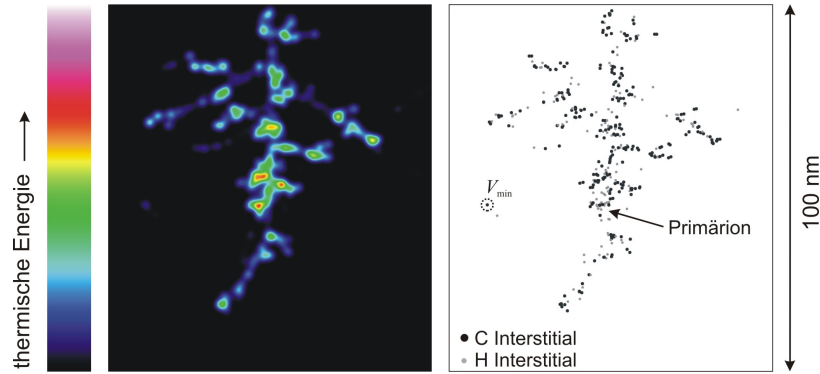


Abb. 5.23 Simulierte Energie- und Interstitialverteilung eines mit 40 keV in PVP implantierten Ar-Ions als Projektion auf die Querschnittsebene.

Allerdings wird die sich daraus ergebende neue Dichte erst nach der Behandlung der Bindungsänderung berechnet, da die Ausdiffusion der rekombinierten Moleküle ein sehr langsamer Prozess ist (~ 1 s) und somit die lokale Dichte während der kurzen Thermalisierungsphase ($\sim 10^{-12}$ s) zunächst unverändert bleibt.

Bindungsänderung

Für die Bestimmung der veränderten Bindungsverhältnisse wird die in der Stoßkaskade deponierte thermische Energie Q verwendet und die von Hofsäss beschriebene Formulierung des thermal Spikes zugrundegelegt. Daraus wird zunächst die Zahl der atomaren Umordnungsvorgänge n_T gemäß Gleichung 2.18 in Einheiten einer Flächenbelegung ermittelt. In jeder der i Lagen gilt

$$n_T = (1 - c[\text{H}]) \frac{v_0}{4\pi\rho_i l_i D} \left(\frac{Q_i}{E'} \right)^2 N_{\text{ion}} \Delta\Phi, \quad (5.7)$$

wobei für v_0 , D und E' die von Hofsäss vorgeschlagenen Werte übernommen werden [23]. Die summierte Pfadlänge l_i aller Primärionen und Rückstoßatome innerhalb der Lage und die von ihnen deponierte thermische Energie Q_i ergibt sich direkt aus der Kaskadenberechnung.

Als nächstes muss aus der lokalen Dichte innerhalb des Spikes und den lokalen Bindungsverhältnissen die Wahrscheinlichkeit $P(\text{sp}^3)$ für den Übergang eines Interstitials in den sp^3 -Zustand ermittelt werden. Die lokale Dichte ρ^* innerhalb des Spikevolumens V_s weicht durch die Einlagerung von Rückstoßatomen bzw. durch Vakanzen von der umgebenden Dichte ab. Um ρ^* berechnen zu können, muss also V_s abgeschätzt werden. Da die Energie Q in erster Näherung dort deponiert wird, wo Recoils zur Ruhe kommen, ist es sinnvoll V_s auf die Anzahl der eingelagerten Atome N_{add} zu beziehen. In Abbildung 5.23 wird dies an einer simulierten und anschließend visualisierten Stoßkaskade deutlich. Für POLDENS wird pro Einlagerungsatom ein konstantes Volumen V_{min}

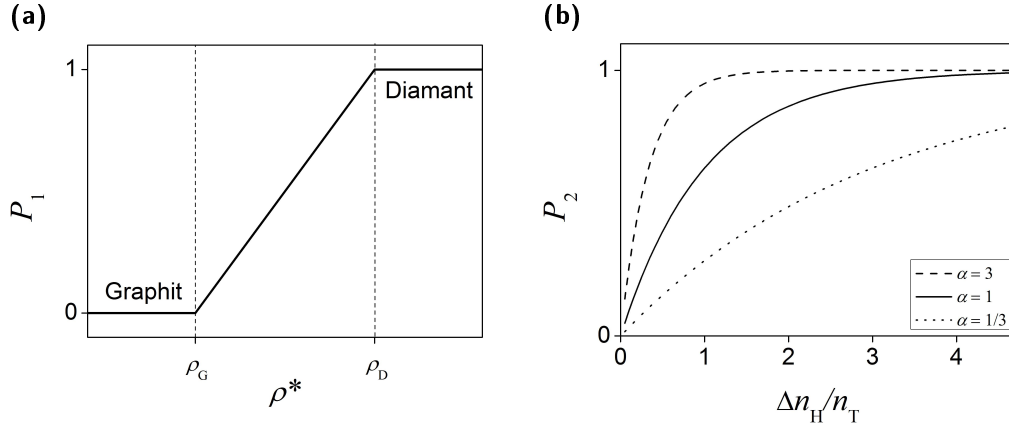


Abb. 5.24 Abschätzung der Wahrscheinlichkeitsbeiträge zur sp^3 -Bildung.

angenommen, dass einer Kugel mit dem mittleren Atomabstand als Radius entspricht. Damit folgt

$$\rho^* = \rho_i + \frac{N_{\text{add}} - N_{\text{vac}}}{N_{\text{add}} V_{\text{min}}}, \quad (5.8)$$

wobei N_{add} und die Zahl der Vakanzen N_{vac} gegebenenfalls auf die Zahl der implantierten Ionen normiert werden müssen, falls mehr als eine Kaskade berechnet wurde. Dies ist notwendig, da nicht von einer Überlappung mehrerer Kaskaden ausgegangen werden kann.

Nun kann die Wahrscheinlichkeit $P(sp^3)$ bestimmt werden. Sie setzt sich aus zwei Beiträgen P_1 und P_2 zusammen, von denen der Erste durch die lokale Dichte und der Zweite durch freie Bindungsplätze bestimmt wird. Für P_1 wird angenommen, dass ein Atom sicher in den sp^2 -Zustand übergeht, wenn ρ^* kleiner als die Dichte Graphits (ρ_G) ist. Es wird sicher zu einem sp^3 -Atom, wenn ρ^* größer als die Diamantdichte (ρ_D) ist. Dazwischen steigt P_1 linear mit ρ^* .

$$P_1 = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \rho^* \leq \rho_G \\ \frac{\rho^* - \rho_G}{\rho_D - \rho_G} & \text{wenn } \rho_G < \rho^* < \rho_D \\ 1 & \text{wenn } \rho^* \geq \rho_D \end{cases} \quad (5.9)$$

Für den Wahrscheinlichkeitsbeitrag der Bindungsumgebung P_2 ist die Zahl freier Bindungsplätze ausschlaggebend und es wird angenommen, dass diese vor allem durch den Wasserstoffaustrieb bestimmt wird. Je größer der Verlust an Wasserstoff Δn_H ist, desto höher sollte also P_2 sein. In POLDENS wird die folgende Funktion verwendet, um diesen Zusammenhang zu simulieren:

$$P_2 = 1 - e^{-\alpha \cdot \Delta n_H / n_T}. \quad (5.10)$$

Der Korrelationskoeffizient α ist ein weiterer Eingabeparameter.

Die beiden Wahrscheinlichkeiten P_1 und P_2 sind in Abbildung 5.24 dargestellt. $P(\text{sp}^3)$ ergibt sich dann aus der Summe der beiden Beiträge, wobei β als Gewichtungs- und Normierungsfaktor fungiert.

$$P(\text{sp}^3) = \beta P_1 + (1 - \beta) P_2 \quad (5.11)$$

Damit kann nun aus n_T und den zusätzlich eingelagerten C-Atomen $n_{\text{add}} = N_{\text{add}} \Delta \Phi$ der neue sp^3 -Anteil der Lage berechnet werden. Mit der Flächendichte aller C-Atome n_C und $n_r = n_T + n_{\text{add}}$ gilt:

$$c[\text{sp}^3]' = \frac{c[\text{sp}^3](n_C - n_r) + P(\text{sp}^3) \cdot n_r}{n_C}. \quad (5.12)$$

Dynamische Relaxation

Nachdem die veränderten Werte für Wasserstoffanteil, sp^3 -Anteil und Flächenbelegung berechnet wurden, wird dem Target gestattet zu relaxieren, das heißt die einzelnen Lagen können sich ausdehnen oder zusammenziehen um eine Dichte entsprechend ihrer Struktur anzunehmen. Dies geschieht analog zu TRIDYN (siehe Gleichung 2.12), jedoch wird hier zusätzlich zwischen sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen unterschieden. Außerdem wird der Wasserstoff nicht als Einzelatom betrachtet, sondern es wird angenommen, dass aller noch verbliebene Wasserstoff in Molekülen gebunden ist, die dem ursprünglichen Polymer entsprechen. Es werden die Anteile der unveränderten Polymermoleküle c_{poly} sowie der Anteil der umgeordneten Kohlenstoffatome in den zwei möglichen Bindungszuständen $c_{\text{re}}[\text{sp}^2]$ und $c_{\text{re}}[\text{sp}^3]$ berechnet. Es gilt $c_{\text{poly}} + c_{\text{re}}[\text{sp}^2] + c_{\text{re}}[\text{sp}^3] = 1$. Damit lautet die neue Dichte der i -ten Lage

$$\rho_i' = \left[\frac{c_{\text{poly}}}{\rho_0} + \frac{c_{\text{re}}[\text{sp}^2]}{\rho_G} + \frac{c_{\text{re}}[\text{sp}^3]}{\rho_D} \right]^{-1}, \quad (5.13)$$

wobei ρ_0 die initiale Dichte des Polymers ist. Die Dicke wird dann folgendermaßen angepasst:

$$d_i' = \frac{d_i \rho_i}{\rho_i'}. \quad (5.14)$$

Damit sind alle Veränderungen des Targets verarbeitet und es kann eine neue Kaskade berechnet werden. Für die beiden Referenzdichten ρ_G und ρ_D können zwar Graphit und Diamant verwendet werden, da DLC aber amorph ist, wurden stattdessen Literaturwerte für glasartigen Kohlenstoff und ta-C verwendet¹⁴. Die verwendeten Werte und weitere wichtige Eingabeparameter sind in Tabelle 5.5 zusammenfasst.

¹⁴Bei ta-C wurde eine Extrapolation zu 100% sp^3 durchgeführt. Werte und Referenzen siehe Tabelle 2.1.

Tab. 5.5 Die wesentlichen Eingabeparameter für POLDENS mit typischen Werten.

Eingabeparameter	Variable	typische Werte
Zahl der Ionen	N_{ion}	$2 \cdot 10^5$
Fluenzinkrement pro Ion	$\Delta\Phi$	$5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Zahl der Relaxationsintervalle	N_{rlx}	$2 \cdot 10^5$
Zahl der Lagen im Target	N_{lay}	100
initiale Dicke einer Lage	d_0	50 Å
Dichte für 100% sp^2	ρ_{G}	9,54 10^{22} cm^{-3}
Dichte für 100% sp^3	ρ_{D}	16,62 10^{22} cm^{-3}
max. Rekombinationsdistanz	x_{c}	3 Å
Volumen pro Interstitial im Spike	V_{min}	50 Å ³
kritische Energiedichte	ε_{c}	5 eV/Å
Korrelationskoeffizient	α	1
Gewichtungsfaktor	β	0,5

5.5 Ergebnisse der POLDENS-Simulation

Um die Gültigkeit des Modells bzw. seine Grenzen zu überprüfen, wurden eine Reihe von Simulationen mit POLDENS durchgeführt. Gleichzeitig wurden Parameter ermittelt, mit denen sich die beste Übereinstimmung zu den Implantationsexperimenten finden ließ. Hieraus kann die Bedeutung einzelner Teilprozesse bei der PDT, vor allem Wasserstoffaustrieb, Verdichtung und sp^3 -zu- sp^2 -Umwandlung, abgeleitet und das Wechselspiel der einzelnen Vorgänge besser verstanden werden.

Zu Beginn wurde der Wasserstoffaustrieb untersucht, da es sich dabei um den grundlegendsten Vorgang bei der PDT handelt und alle weiteren Effekte davon beeinflusst werden. Die Dynamik des Austriebs wird durch die Parameter ε_{c} und x_{c} bestimmt. Die maximale Rekombinationsdistanz x_{c} kann, basierend auf Literaturdaten und den vorausgegangenen Experimenten, relativ genau angegeben werden. Hier wurde ein Wert von 3 Å verwendet. Die kritische Energiedichte ε_{c} schwankt in der Literatur dagegen stark und wie in Kapitel 2.7 erläutert wurde, besteht generell eine Abhängigkeit von der Mikrostruktur des Materials. Da der genaue Zusammenhang mit der Mikrostruktur, genauer gesagt Trapdichte, Wasserstoffkonzentration und Elektronendichte, nicht bekannt ist, wurde für die Simulation ein konstanter Wert angenommen. Die folgenden Simulationsergebnisse werden jedoch zeigen, dass diese Annahme nicht haltbar ist, und es daher zu einer Abweichung zwischen Simulation und Experiment kommt. Diese Abweichung ist um so größer, je weiter die Strukturänderung durch die Ionenimplantation fortschreitet.

Der Einfluss des Parameters ε_{c} auf die Dynamik des Wasserstoffaustriebs wurde am Beispiel einer Ar^+ -Implantation mit 130 keV untersucht. Für ε_{c} wurden Werte zwischen 2 und 20 eV/Å³ eingesetzt, die übrigen Parameter wurden auf die in Tabelle

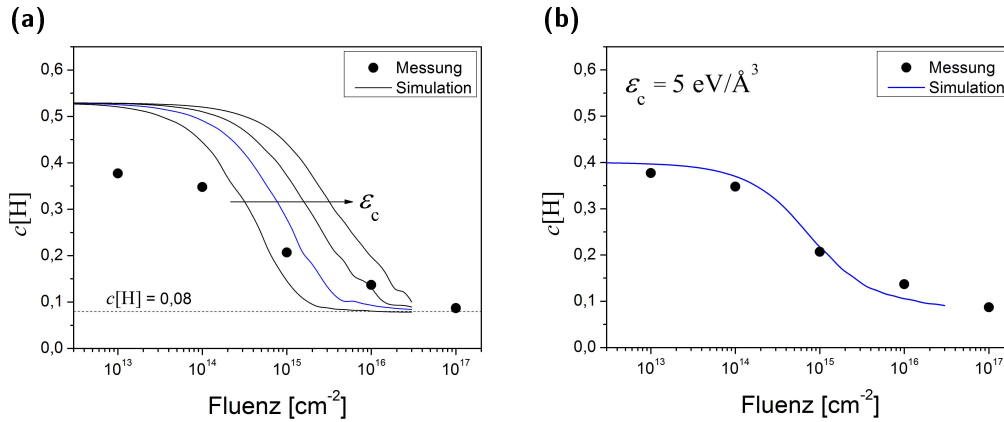


Abb. 5.25 POLDENS-Berechnung des Wasserstoffaustriebs für 130 keV Ar^+ .

5.5 angegebenen Werte gesetzt. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5.25 im Vergleich mit den gemessenen Werten zu sehen.

In Diagramm (a) erkennt man deutlich, dass der erreichte Endwert des Wasserstoffanteils von $\sim 0,08$ mit der Simulation korrekt wiedergegeben wird. Die Annahmen von $x_c = 3 \text{ \AA}$, welche den minimalen Wasserstoffanteil bestimmt, ist also richtig. Der generelle Verlauf des Austriebs zeigt dagegen nur eine qualitative Übereinstimmung mit der Messung, egal welches ϵ_c gewählt wird. Ein Grund hierfür ist, dass in der Simulation der stöchiometrische Wasserstoffanteil als Ausgangspunkt verwendet wird, bei der Messung des Anteils mittels ERDA jedoch eine Verfälschung auftritt¹⁵. Geht man von einem angepassten, niedrigeren Anfangswert aus, hier $c_0[H] = 0,4$, findet man eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung (b). Die beste Übereinstimmung ergibt sich mit $\epsilon_c = 5 \text{ eV/\AA}^3$ und passt damit sehr gut zu den Fitergebnissen in Kapitel 5.3, wo Werte zwischen $2,3$ und $4,5 \text{ eV/\AA}^3$ gefunden wurden.

In POLDENS werden zwei getrennte Mechanismen des Wasserstoffaustriebs berücksichtigt, Abspaltung durch elektronische Anregung und durch direkten Stoß. Gemäß den etwa gleich großen Bremskräften von 130 keV Ar^+ in PVP von $S_e = 32,2 \text{ eV/\AA}$ und $S_n = 30,9 \text{ eV/\AA}$ würde man erwarten, dass beide Austriebsmechanismen etwa zu gleichen Teilen zum Wasserstoffverlust beitragen. Tatsächlich ist der elektronische Anteil aber etwa um den Faktor 1000 größer. Die Ursache hierfür ist die strikte Trennung der beiden Mechanismen in der Simulation. Für eine bessere Beschreibung müsste man auch die Wechselwirkung der beiden Mechanismen berücksichtigen, also die Rekombination eines elektronisch abgespaltenen Atoms mit einem Stoßversetzten. Außerdem wird in POLDENS jedes Recoil separat behandelt, eine Rekombination von abgespalte-

¹⁵s. Kap. 5.2

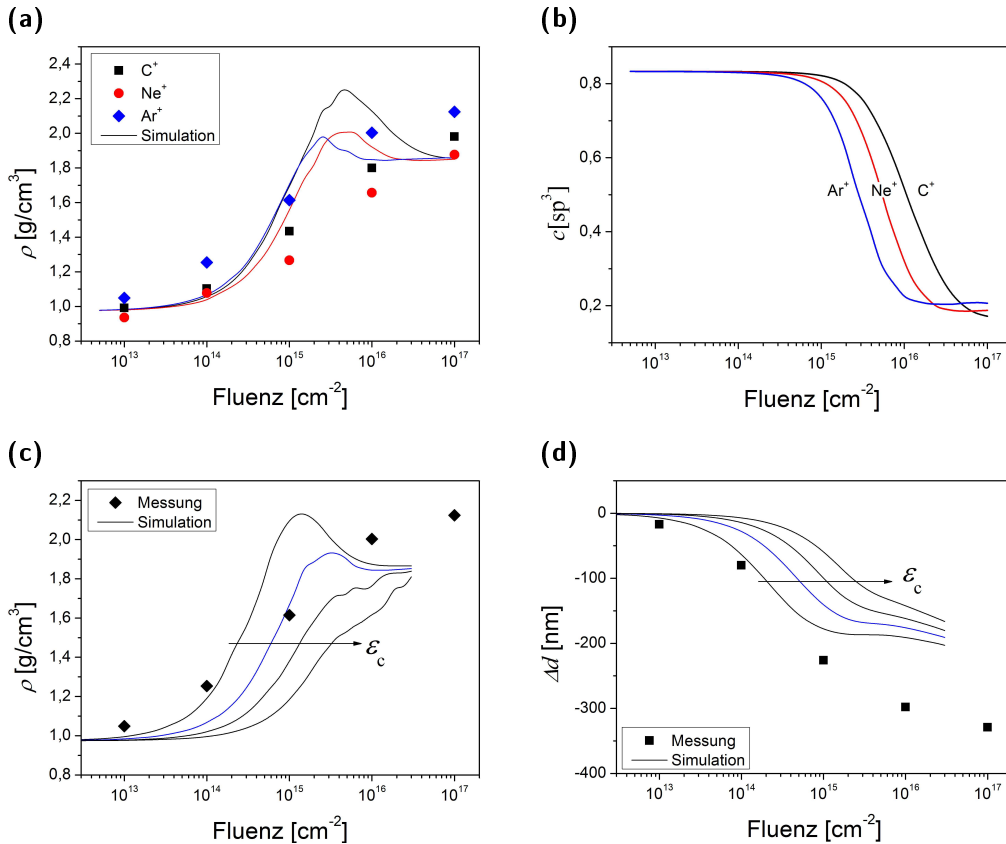


Abb. 5.26 Verdichtung, Bindungsänderung und Oberflächenrückgang.

nen Atomen aus verschiedenen Ästen der Stoßkaskade wird nicht ermöglicht. Hierfür wäre ein deutlich höherer Rechenaufwand nötig, der Beitrag des Wasserstoffauftriebs durch nukleare Abspaltung wäre dann aber vermutlich deutlich höher.

Mit den Parametern für eine ausreichend gute Beschreibung des Wasserstoffauftriebs wurden als nächstes die übrigen Schichteigenschaften untersucht. Hierzu wurde die Implantation von C^+ , Ne^+ und Ar^+ mit 130 keV simuliert. Wie man in Abbildung 5.26(a) sieht, wird zwar eine Verdichtung berechnet, jedoch wird schon bei verhältnismäßig kleinen Fluenzen ein Maximum erreicht und danach fällt die Dichte wieder deutlich ab. Offensichtlich findet in der Simulation eine deutlich frühere Graphitisierung statt, als es bei den Implantationsexperimenten der Fall war. Der Verlauf des sp^3 -Anteils in Abbildung 5.26(b) bestätigt dies. Das Maximum in der Dichte liegt bei der gleichen Fluenz wie der steile Abfall des sp^3 -Anteils.

Für diese Diskrepanz können mehrere Faktoren verantwortlich sein. Zunächst muss

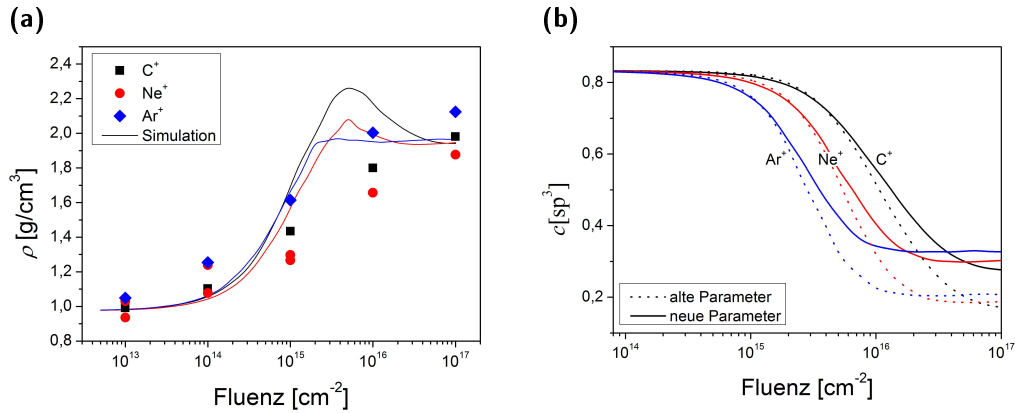


Abb. 5.27 Verdichtung, Bindungsänderung und Oberflächenrückgang.

wieder die Rolle des Wasserstoffaustriebs berücksichtigt werden. Wie man in Abbildung 5.26(c) sieht, bewirkt eine Variation der Austriebsrate durch den Parameter ε_c eine ebenso starke Veränderung der Verdichtungsdynamik. Es könnte also sein, dass die Annahme eines konstanten ε_c nicht zu halten ist. Stattdessen müsste man aufgrund der Strukturänderung von einem steigenden ε_c ausgehen, was zu einer Verlangsamung des Wasserstoffaustriebs und damit auch zur Verzögerung der Graphitisierung führen würde.

Eine weitere Abweichung zwischen Simulation und Experiment ist der zu geringe simulierte Oberflächenrückgang Δd in Abbildung 5.26(d). Er ist deutlich kleiner als der tatsächlich Gemessene, da der Austrieb von größeren Molekülen wie CH_x , NH_x und OH_x in POLDENS nicht berücksichtigt wurde. Dadurch sinkt die Dichte in der Verdünnungszone nicht im gleichen Maße wie im Experiment, der Oberflächenrückzug ist geringer und das Implantationsprofil kann nicht so tief eindringen. Auch dieser Effekt könnte dazu beitragen, dass die simulierte Dichte schneller ansteigt, als die gemessene.

Nicht zuletzt entscheidet aber auch die Dynamik der Bindungsänderung über die Verdichtung. Geht man von einer geringeren Rate aus, mit der sp^3 - zu sp^2 -Bindungen umgewandelt werden, findet die vollständige Graphitisierung später statt, und das oben beobachtete Dichtemaximum sollte weniger ausgeprägt sein. Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, wurde die Simulation mit veränderten Parametern wiederholt. Zunächst wurde die Gewichtung der Wahrscheinlichkeit $P(\text{sp}^3)$ verändert und der Einfluss der umgebenden Dichte mit $\beta = 0,8$ deutlich erhöht, so dass die Bindungsänderung weniger stark vom Wasserstoffaustrieb abhängt. Des Weiteren wurde mit dem Parameter $V_{\min} = 100 \text{ \AA}^3$ das Spikevolumen erhöht, was zu einer Abnahme der Zahl möglicher Umordnungsvorgänge pro implantiertem Ion führt.

Wie man in Abbildung 5.27 sieht führt die Parameteranpassung zu einer geringfügig-

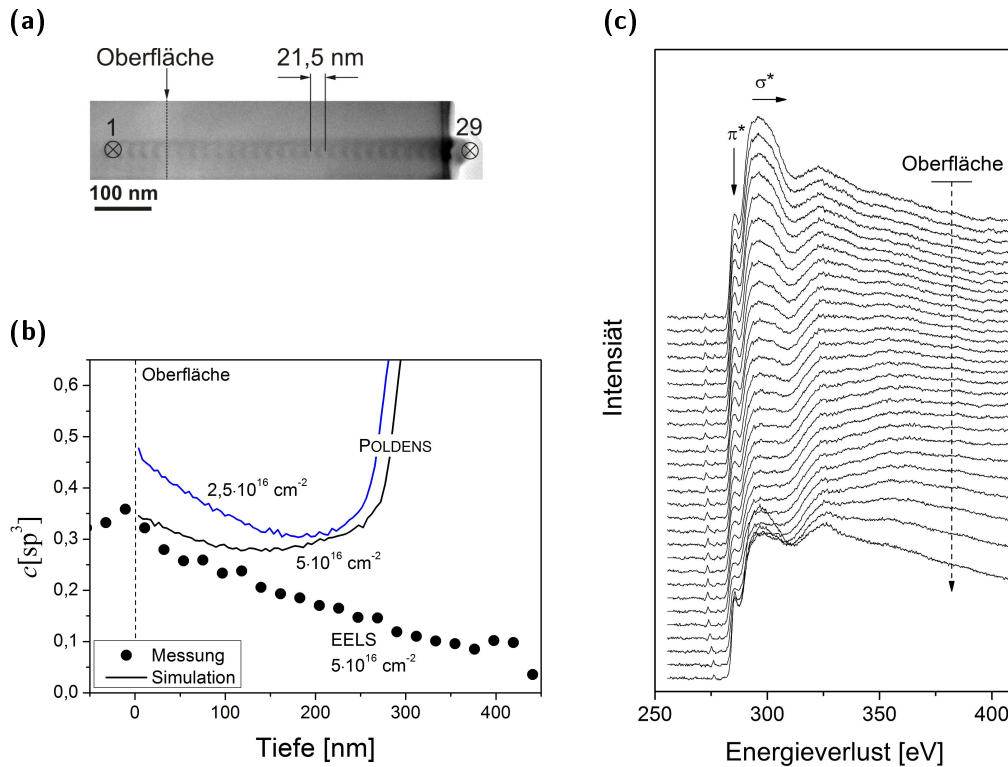


Abb. 5.28 Zur tiefenauflösten Bestimmung des sp^3 -Anteils mittels EELS und STEM.

gen Verbesserung des Simulationsergebnisses. Das Dichtemaximum in Diagramm (a) tritt jedoch nach wie vor zu früh auf, auch wenn die Bindungsänderung (b) verlangsamt wurde. Für eine noch exaktere Simulation müssten die oben angesprochenen Effekte zusätzlich berücksichtigt werden: Die Abhängigkeit der kritischen Energiedichte ϵ_c von der Mikrostruktur des Materials, die Wechselwirkung von elektronischem und nuklearem Wasserstoffaustrieb und die Rekombination und Ausdiffusion von CH_x . Nichts desto trotz kann man mit der vorliegenden Form der Simulation den grundlegenden Vorgang der PDT nachvollziehen. Die Interaktion von Wasserstoffaustrieb, Verdichtung und Bindungsänderung wird prinzipiell korrekt dargestellt und führt zu einer qualitativen Übereinstimmung mit den Experimenten

Ein letzter interessanter Gesichtspunkt der PDT ist die Frage, ob sich innerhalb der Schicht ein Strukturgradient ausbildet. Der Mechanismus der PDT, welcher vom Vorwärtstransport gestoßener Atome und der sukzessiven Verlagerung des Implantationsprofils bestimmt wird, macht einen solchen Gradienten sehr wahrscheinlich. Um die Frage zu klären wurde am Querschnitt einer reinen PVP-Schicht, die mit $5 \cdot 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ bei 100 keV beschossen wurde, der Verlauf des sp^3 -Anteils entlang

der Tiefe bestimmt. Dazu wurde ein Linienscan mit dem TEM durchgeführt, bei dem im Abstand von 21,5 nm jeweils ein EEL-Spektrum aufgenommen wurde. Abbildung 5.28(a) zeigt eine Hellfelddaufnahme nach dem Scan. Man kann geringfügige Kohlenstoffablagerungen erkennen, die das Messergebnis nicht wesentlich beeinflussen sollten, die aber zugleich eine sehr genaue Bestimmung der Messpositionen erlauben. Auf diese Weise wurde die Tiefenskala ermittelt.

Abbildung 5.28(c) zeigt die einzelnen Spektren und in (b) sind die daraus ermittelten sp^3 -Anteile über die Tiefe aufgetragen. Es ergibt sich eine nahezu lineare Abnahme des sp^3 -Anteils von etwa 35% an der Oberfläche auf 10% in 400 nm Tiefe. Das näherungsweise Gauss-förmige Implantationsprofil, das den thermischen Energieeintrag und damit die Bindungsänderung bestimmt, wird hier nicht wiedergefunden. Es wurde also durch die Kompression der Schicht kontinuierlich verlagert, so dass ein reaktiv gleichmäßiger, über die gesamte Tiefe verteilter Energieeintrag stattfinden konnte. Der Vergleich mit dem Simulationsergebnis zeigt, dass dieser Verlauf zumindest qualitativ von POLDENS reproduziert wird. Jedoch dringen die Ionen aufgrund der oben genannten Effekte weniger tief ein, weshalb POLDENS eine zu geringe Schichtdicke berechnet. Deshalb ist auch der lineare Verlauf bei der halben Fluenz deutlicher erkennbar als bei der im Experiment verwendeten. Dafür stimmt der Absolutwert des sp^3 -Anteils bei $5 \cdot 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ sehr gut mit der Messung überein. Damit ist gezeigt, dass POLDENS im Prinzip auch den Tiefenverlauf der Mikrostruktur richtig simuliert und bei der richtigen Parameteranpassung sogar den korrekten Wert des sp^3 -Anteils ermittelt.

5.6 Polymer-zu-DLC-Transformation mittels PIII

Nachdem die Vorgänge bei der ioneninduzierten Polymer-zu-DLC-Transformation verstanden sind und das Modell mit der dazugehörigen Simulation Vorraussagen über geeignete Parameter erlaubt, wird nun der Verdichtungsprozess auf die PIII übertragen. Damit soll die MeDIN auf einem wirtschaftlich relevanten Niveau ermöglicht werden. Um eine optimale Polymer-zu-DLC-Transformation zu gewährleisten, muss der Prozess an die speziellen Charakteristika der PIII angepasst werden. Dies ist zum einen der direkte Kontakt des Ausgangsmaterials zu einem Plasma. Durch den Plasmakontakt kann es zu einem Materialabtrag durch Ätzen oder Sputtern kommen, wodurch die eigentliche Verdichtung möglicherweise korrumpiert wird. Zum anderen sind die Parameter der Ionenimplantation bei der PIII weniger exakt kontrollierbar als bei der konventionellen Ionenimplantation. Es werden grundsätzlich alle im Plasma vorhandenen Spezies implantiert und die Ionenströme sind meist sehr hoch. Die Fluenz kann nur indirekt über die Prozesszeit gesteuert werden und in der Regel gibt es einen nicht unerheblichen Anteil an niederenergetischen Ionen, der verstärktes Sputtern verursachen kann.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Frage des Materialverlusts untersucht.

Es wird eine Methode erarbeitet, um diesen Effekt auszugleichen. Basierend auf den daraus resultierenden Parametern werden anschließend verschiedene Versuchsreihen zu Behandlungszeit, Ionensorte und Ionenenergie vorgestellt, die einen Bezug zu den Ergebnissen in Kapitel 5.2 herstellen und in optimierten Prozessparametern resultieren.

5.6.1 Kompensation des plasmabedingten Materialverlusts

Der Materialabtrag von einer Oberfläche durch die Einwirkung eines Plasmas ist ein bekannter Effekt, der häufig gezielt eingesetzt wird. Die verschiedenen Wechselwirkungen können sowohl physikalischer als auch chemischer Natur sein. So können Atome durch Impulsübertrag aus dem Material herausgeschlagen werden (Sputtern) oder durch reaktive Radikale aus dem Atomverbund herausgelöst werden (Ätzen). Eine Sonderform ist das sogenannte chemische Sputtern, das vor allem bei kohlenstoffbasierten Materialien auftritt. Es wurde im Detail von v. Keudell und Jacob untersucht und beschrieben [95]. Chemisches Sputtern tritt auf, wenn ein gleichzeitiger Fluss von Ionen und Wasserstoffradikalen auf eine Kohlenstoffoberfläche trifft. Der dadurch verursachte Materialabtrag kann um ein Vielfaches höher sein als die Summe der jeweiligen Verlustraten durch reines Ätzen oder Sputtern. Der Grund ist ein Synergieeffekt, der wie folgt beschrieben werden kann: Die Wasserstoffatome reagieren mit dem Kohlenstoff und unterbrechen dadurch oberflächennahe Bindungen. Auf diese Art sinkt die Bindungsenergie eines durch Wasserstoff „passivierten“ Kohlenstoffatoms und es kann leichter gesputtert werden.

Im vorliegenden Fall ist der Materialverlust durch Plasmaeffekte unerwünscht, bereits in einem inerten Edelgasplasma reicht er aus, um eine Polymerschicht vollständig abzutragen. Der zusätzliche Anteil an niederenergetischen Ionen bei der PIII dürfte den Effekt darüberhinaus verstärken. Daher wird für die Polymer-zu-DLC-Transformation mittels PIII ein Gasgemisch verwendet, das es erlaubt den Materialverlust durch eine ebensohohe Abscheiderate zu kompensieren. Laut den Ergebnissen von Kapitel 5.2 sind C^+ , Ne^+ und Ar^+ für die PDT die günstigsten Ionen, weshalb als Kandidaten für die PIII Ar/CH_4 - und Ne/CH_4 -Plasmen untersucht wurden.

Für verschieden hohe Anteile an Methan im Gasgemisch wurde die Änderungsrate der Schichtdicke in einem reinen Plasmaprozess ohne Ionenimplantation gemessen. Neben Ag-PVP-beschichteten Proben wurden auch silberfreie PVP-Schichten untersucht. Zusätzlich wurde herkömmlich abgeschiedenes a-C:H als Referenzmaterial verwendet [20]. Bei einem Gasdruck von 0,4 Pa wurden die Proben für 30 min einem Plasma mit 200 W Leistung ausgesetzt.

In Abbildung 5.29 ist jeweils für Ne und Ar die Sputter- bzw. Ätzrate über den CH_4 -Anteil im Gasfluss aufgetragen. Sowohl für Ar/CH_4 als auch für Ne/CH_4 kann durch Variation des Methananteils ein Balancepunkt gefunden werden, bei dem nahezu kein Nettomaterialverlust auftritt. In beiden Fällen erkennt man deutlich den Übergang von negativen zu positiven Raten, wobei der Nulldurchgang bei etwa 40% CH_4 liegt.

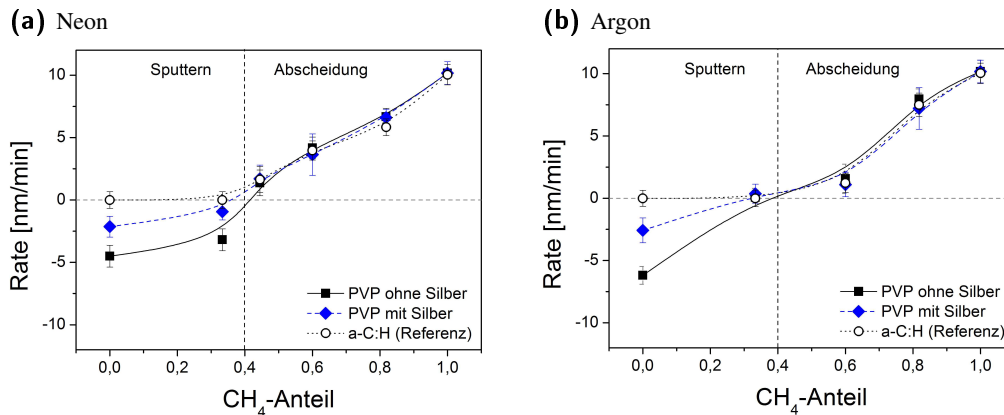


Abb. 5.29 Sputter- bzw. Depositionsraten in einem Ne/CH₄-Plasma (a) und einem Ar/CH₄-Plasma (b) auf unterschiedlichen Materialien und bei variierendem Methananteil.

Diese Übereinstimmung ist vermutlich zufällig, denn es ist zu erwarten, dass sich die Plasmachemie der beiden Gasgemische im Allgemeinen stark unterscheidet. Argon hat eine geringere Ionisationsenergie als Neon und kann aufgrund seiner höheren Masse das Methan leichter fragmentieren. Einen Hinweis darauf geben die unterschiedlichen Kurvenverläufe.

Weiter fallen die unterschiedlichen Ätzzraten der drei Materialien auf, während die Abscheideraten übereinstimmen. Das hier verwendete a-C:H ist vermutlich zu dicht um unter den gegebenen Bedingungen einen messbaren Materialverlust zu erleiden. Bei den Ag-PVP-Schichten bewirken die Silberpartikel vermutlich eine Reduktion der reaktiven Oberfläche. Bei den silberfreien PVP-Schichten ist der Materialverlust daher signifikant größer.

Eine eingehende Untersuchung der einzelnen Einflussfaktoren auf das Ätzen der Polymerschicht wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da dieses Themengebiet zu umfangreich ist. Insbesondere in der Nähe des Balancepunktes ist die Modellierung der Vorgänge sehr schwierig, da das chemische Sputtern und die Abscheidung von Kohlenwasserstofffragmenten aus dem Plasma vermutlich sehr stark interagieren. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass neben den kontrollierbaren Prozessparametern auch Randbedingungen wie der Restgasdruck vor Prozessbeginn, die Betriebstemperatur oder der Aufbau der PIII-Anlage starken Einfluss auf die Lage des Balancepunktes haben können. Wie man in Kapitel 6 sehen wird, können Schwankungen solcher Randbedingungen einen empfindlichen Einfluss auf die Funktion des Materials haben.

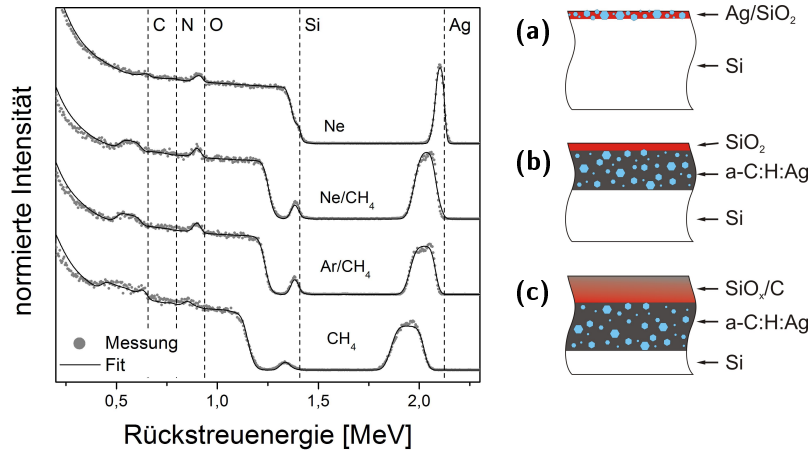


Abb. 5.30 Ergebnis der RBS an Ag-PVP nach PIII mit verschiedenen Gasen und entsprechende Strukturmodelle der Schichten.

5.6.2 Bildung einer Deckschicht

Für die PIII-Experimente wurden die oben gefundenen Bedingungen des Balancepunktes gewählt, um den Plasmabedingten Materialverlust zu kompensieren. Es zeigte sich, dass trotz des zusätzlichen Beschusses mit niederenergetischen Ionen während des Pulsabklingens, welcher eigentlich Sputterverluste verursachen sollte, eine dünne Deckschicht auf den Proben entstand.¹⁶ Eine genauere Untersuchung dieser Deckschicht führt zu der Vermutung, dass sie ein anlagenspezifisches Phänomen ist. Die Deckschicht besteht hauptsächlich aus SiO₂, das nur von der Quarzröhre der Plasmaquelle stammen kann. Sie tritt unabhängig vom verwendeten Gasgemisch auf und ihre Dicke skaliert mit der Prozesszeit. In Abbildung 5.30 ist hierzu eine Reihe von RBS-Messungen dargestellt, die an PIII-verdichtetem Ag-PVP durchgeführt wurden. Wird ausschließlich Neon als Arbeitsgas verwendet, geht die Kohlenstoffschicht vollständig verloren und es bleibt nur mit Silber angereichertes SiO₂ an der Oberfläche zurück (a). Bei den Gasgemischen Ne/CH₄ und Ar/CH₄ findet man ebenfalls eine dünne SiO₂ Lage, jedoch wurde der Ätzeffekt des Plasmas erfolgreich kompensiert und ein a-C:H:Ag Schicht konnte entstehen (b). Auch in einem reinen Methanplasma findet man eine silberhaltige Kohlenstoffschicht, sie ist jedoch unter einer dicken C/SiO₂-Deckschicht begraben (c).

Damit ist gezeigt, dass der Plasmainduzierte Materialverlust bei der PDT mittels PIII durch ein geeignetes Gasgemisch verhindert werden kann. Die in den vorliegenden Experimenten aufgetretene Deckschicht ist anlagenspezifisch und es muss unter-

¹⁶Entsprechende TEM-Aufnahmen sind an anderer Stelle zu finden: Abb. 5.40 auf S. 103 und Abb. 6.1 auf S. 108.

sucht werden, in wie weit sie die weiteren Materialeigenschaften beeinflusst. Für eine großtechnische Realisierung der MeDIN sollte ausgeschlossen werden, dass sich eine Deckschicht während der PIII bildet, da hierdurch Schichteigenschaften wie in diesem Fall die antibakterielle Wirkung beeinflusst werden können. Die genauen Auswirkungen der Deckschicht werden in Kapitel 6 analysiert und diskutiert.

Tab. 5.6 Versuchsreihen zur PDT von PVP und Ag-PVP mittels PIII.

Versuchsreihe	Gasgemisch	Spannung kV	Zeit min	Fluenz $10^{16}/\text{cm}^2$	D_0
Fluenz	Ne/CH ₄	40	10 - 150	0,5 - 7,5	$\sim 1,7$
	Ar/CH ₄	40	30 - 120	1,9 - 7,5	$\sim 1,3$
Pulsspannung	Ne/CH ₄	20 - 40	90 - 127	4,5	1,2 - 1,7

5.6.3 Optimierung der Prozessparameter

Nachdem ein geeigneter Parametersatz zur Unterdrückung von Plasmaätzeffekten gefunden wurde können nun ähnlich wie in Kapitel 5.2 die Implantationsparameter, Fluenz, Energie und Ionensorte, variiert und optimiert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihen vorgestellt und mit den Ergebnissen der konventionellen Implantation verglichen. In Tabelle 5.6 sind die relevanten experimentellen Daten zu den Versuchen aufgelistet. Alle weiteren Parameter wurden konstant gehalten. So betrug der Druck 0,4 Pa bei einem Methananteil von etwa 40%, die Plasmaleistung betrug 200 W und ergab eine gemessene Plasmadichte von $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ für Ne bzw. $7,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ für Ar. Die Länge der Hochspannungspulse betrug $10 \mu\text{s}$ bei einer Wiederholrate von 25 Hz. Basierend auf diesen Daten konnte die Fluenz mittels des Child-Gesetzes (Gl. 3.6) abgeschätzt werden. Es wurden jeweils silberhaltige und silberfreie PVP-Schichten untersucht, um einen möglichen Einfluss der Silberpartikel auf den Verdichtungsvorgang zu ermitteln.

Da eine Kühlung der Proben und auch eine elektronische Temperaturüberwachung nicht möglich war, wurden Temperaturmessstreifen eingesetzt, um zumindest einen groben Anhaltspunkt über die Aufheizung des Probenhalters durch den Ionenstrom zu haben. In Abbildung 5.31 ist ein zunächst steiler, dann in eine Sättigung übergehender Temperaturverlauf zu sehen. Die maximale Temperatur liegt bei etwa 140°C . Da diese Temperatur erst nach einer längeren Prozesszeit und damit bei hohen Fluenzen erreicht wird, ist eine thermische Schädigung des Polymers unwahrscheinlich. Für a-C:H ist diese Temperatur unproblematisch, es ist bis zu 400°C stabil. Auch eine thermisch aktivierte Diffusion von Silber ist bei diesen Temperaturen nicht möglich.

In Tabelle 5.6 ist anhand des auf Seite 60 definierten Parameters D_0 ersichtlich, dass für alle Proben eine Ausgangsschichtdicke größer als die Ionenreichweite gewählt wurde. Nach den Ergebnissen der konventionellen Implantation kann ein Polymerfilm aber bis zu einem Wert von $D_0 = 2,4$ bei ausreichend hoher Fluenz noch vollständig transformiert werden. Durch die Deckschicht, die bei den vorliegenden Versuchen entstanden ist, wird die PDT aber behindert, da sie die effektive Eindringtiefe reduziert. Wie man am Vergleich von Reichweite, Schichtdicke und Deckschichtdicke in Tabelle 5.7 sieht, ist das Problem bei langen Prozesszeiten und kleinen Reichweiten am größten. Die relativen Schichtdickenänderung d/d_0 zeigt, dass im Fall der Ne^+ -Implantation

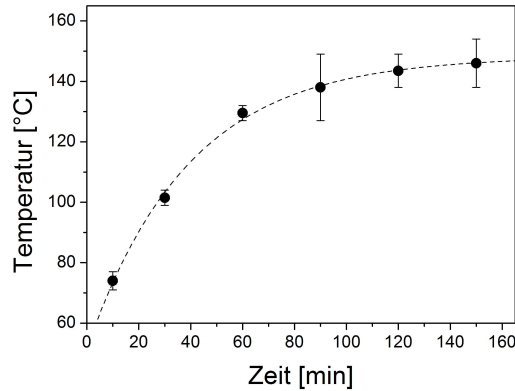


Abb. 5.31 Temperaturverlauf während PIII mit Ne/CH₄ bei 40 kV, 10 μ s und 25 Hz.

Tab. 5.7 Zur Verdichtung von Ag-PVP.

	Zeit min	Fluenz $10^{16}/\text{cm}^2$	Reichweite nm	d nm	d/d_0	d_{SiO_2} nm
Ne/CH ₄	10	0,5	126	113	0,55	6
	30	1,5		67	0,33	9
	60	3,0		77	0,37	10
	90	4,5		69	0,33	16
	120	6,0		72	0,35	29
	150	7,5		89	0,43	43
Ar/CH ₄	30	1,9	68	93	0,55	7
	60	3,8		83	0,49	23
	90	5,6		86	0,51	31
	120	7,5		71	0,42	44

ab $1,5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ die vollständige Durchdringung erreicht wurde. Die Verdichtung auf etwa 1/3 der ursprünglichen Schichtdicke ist vergleichbar zur konventionellen Implantation. Im Fall von Ar⁺ konnte die vollständige Durchdringung nicht erreicht werden. Die Tabelle gibt die Werte für silberhaltige Schichten an, für silberfreies PVP wurden ähnliche Werte gemessen.

Abbildung 5.32 zeigt die Entwicklung des Wasserstoffgehalts mit wachsendem Energieeintrag $\Phi(S_e + S_n)$. Die zu erwartende Abnahme aufgrund von Abspaltung und Rekombination kann bei beiden Gasgemischen beobachtet werden, jedoch liegen die erreichten Werte deutlich höher, als bei den früheren Implantationsexperimenten. Im Fall von Ar/CH₄ sind die Werte zusätzlich erhöht, da die Schicht nur teilweise verdichtet wurde und somit tiefer gelegenen, unverdichtete Bereiche die ERDA-Messung ver-

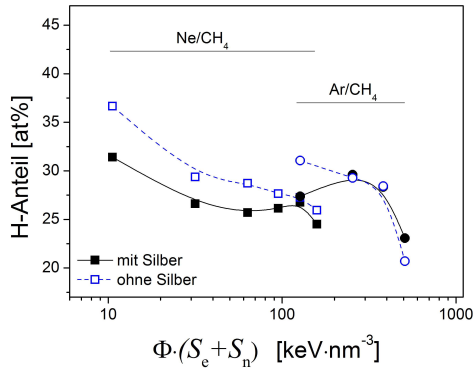


Abb. 5.32 Wasserstoffgehalt von PVP und Ag-PVP nach PDT mittels PIII.

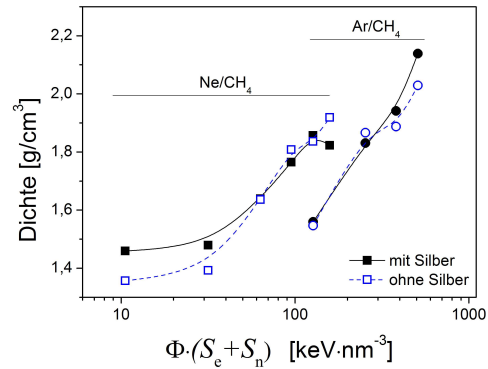


Abb. 5.33 Entwicklung der Dichte mit zunehmendem Energieeintrag.

fälschen. Der Hauptgrund ist allerdings der Fluss an H^+ -Ionen aus dem Plasma, der bei den verwendeten Gasgemischen zu erwarten ist. Methan wird unter den gegebenen Plasmabedingungen unter anderem in CH_x^* , CH_x^+ , H^* und H^+ gespalten, wobei die Fragmentierung durch Ne und Ar verstärkt wird. Während die CH_x^* -Radikale zum Ausgleich von Ätzeffekten beitragen, werden Wasserstoffionen ebenso wie alle anderen Ionen im Plasma durch die Hochspannungspulse beschleunigt und implantiert. Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, kann zwar auch H^+ einen gewissen Wasserstoffaustrieb bewirken, allerdings dominiert unter den gegebenen Bedingungen die Resaturierung freier Bindungsplätze. Grund hierfür ist zum einen die erhöhte Trapdichte durch den gleichzeitigen Beschuss mit Ne^+ bzw. Ar^+ und zum anderen der nicht unerhebliche Anteil an niederenergetischen H^+ -Ionen, die keine Abspaltung weiteren Wasserstoffs auslösen können.

Obwohl der Wasserstoffanteil deutlich höher ist, besitzen die a-C:H:Ag-Schichten dennoch eine Dichte, die auch mit der konventionellen Implantation erreicht wurde. Die Entwicklung der Dichte ist hierzu in Abbildung 5.33 zu sehen. Eine Erklärung bietet wieder die Fragmentierung des Methans, welche über positiv geladene CH_x -Fragmente auch zu einer Kohlenstoffimplantation führt. Bereits in Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass durch C^+ -Implantation bei der PDT überproportional hohe Dichten erreicht werden, da Kohlenstoff anders als ein Edelgas in die Schicht integriert wird.

Die bisherigen Ergebnisse lassen übereinstimmend vermuten, dass auch durch PIII eine Polymer-zu-DLC-Transformation von PVP zu a-C:H möglich ist. Die Untersuchung der Proben mittels Raman-Spektroskopie bestätigen diese Vermutung. Wie in Abbildung 5.34 am Beispiel der Ne/CH₄-PIII zu sehen ist, zeigen die Schichten bei ausreichend hohem Energieeintrag die typischen D- und G-Signale. Die graphitartigen Spektren bei niedrigen Fluenzen sind dagegen ein Phantom, das entsteht weil die immer noch sehr polymerartigen Schichten bei der Ramanspektroskopie durch den Laserstrahl geschädigt werden. Abbildung 5.35 zeigt die quantitative Auswertung der Raman-

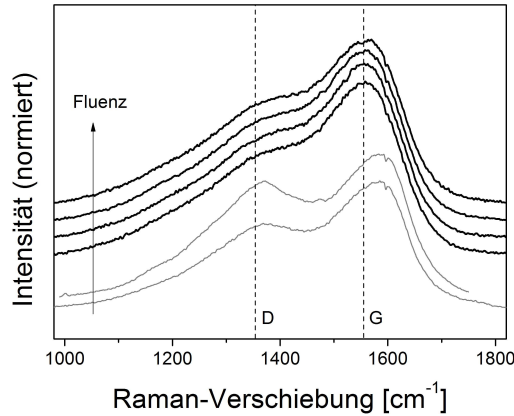


Abb. 5.34 Ramanspektren von Ag-PVP nach PIII in einem Ne/CH₄-Plasma.

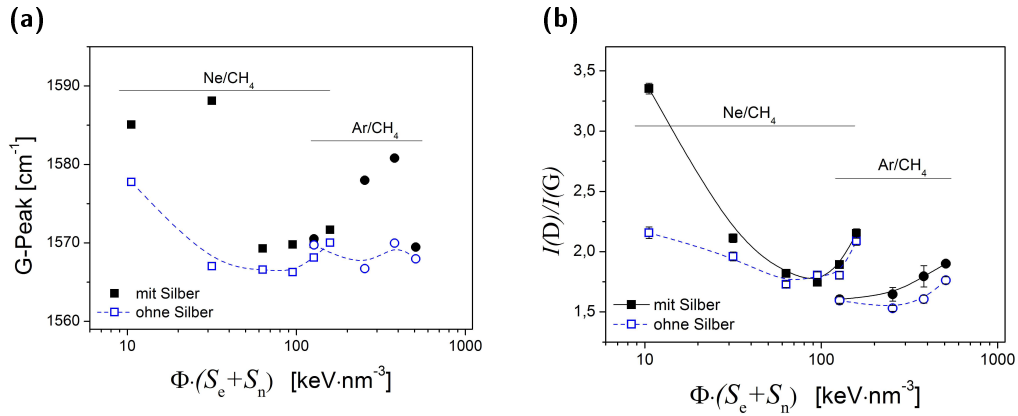


Abb. 5.35 Quantitative Auswertung der Raman-Spektroskopie an PVP und Ag-PVP nach PIII mit verschiedenen Gasgemischen.

Spektren. Sowohl die Position des G-Peaks als auch das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis zeigen, dass mit beiden Gasgemischen diamantähnliche Bindungsstrukturen erreicht werden können. Der optimale Wert für die eingetragene Gesamtenergie liegt für Ne/CH₄ bei 70-100 keV/nm³ und für Ar/CH₄ bei 130-250 keV/nm³. Höhere Fluenzen führen in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 5.3 aufgestellten Modell der PDT zu fortschreitender Graphitisierung. Mit konventioneller Implantation reiner Ne⁺-Ionen der gleichen Energie sind Werte von 30-100 keV/nm³ für die PDT optimal. Hier findet man also eine Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden.

Nachdem die günstigste Fluenz und das am besten geeignete Gasgemisch bestimmt wurde, konnte als nächstes die Energieabhängigkeit der PDT untersucht werden. Bei

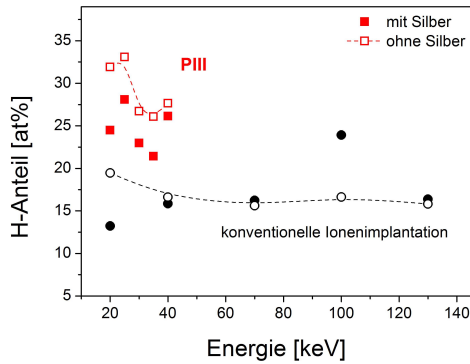


Abb. 5.36 Wasserstoffgehalt von PVP und Ag-PVP nach PDT mittels PIII.

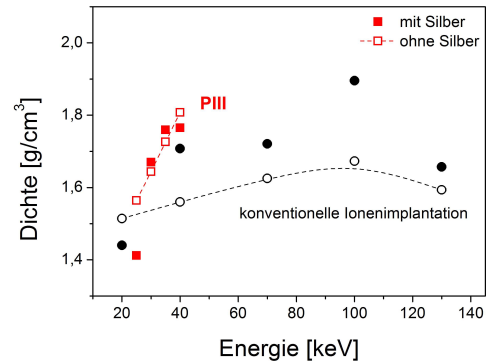


Abb. 5.37 Entwicklung der Dichte mit zunehmendem Energieeintrag.

der PIII wird die Ionenenergie im Idealfall durch die Pulsspannung bestimmt. Es wurde daher eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Pulsspannungen durchgeführt, wobei das gerätebedingte Maximum bei 40 kV lag. Wie in Tabelle 5.6 angegeben, wurde zusammen mit der Pulsspannung auch die Prozesszeit leicht verändert, um eine konstante Fluenz zu gewährleisten.¹⁷ Die geschätzte Fluenz liegt bei $4,5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ und ergibt damit einen Energieeintrag von $95 \text{ keV}/\text{nm}^3$ wenn das Ne/CH_4 -Gemisch verwendet wird. Die Verdichtung sollte damit gemäß den oben gezeigten Ergebnissen im optimalen Bereich liegen.

Betrachtet man das Ergebnis dieser Versuchsreihe, so stellt man zunächst wieder die gleichen Unterschiede zur konventionellen Ionenimplantation fest wie oben. Der verbleibende Wasserstoffgehalt liegt deutlich höher während die Dichte ähnliche Werte erreicht. In Abbildung 5.36 und 5.37 ist jeweils ein Vergleich zu sehen, der diese Unterschiede verdeutlicht. Im Fall des Wasserstoffanteils zeigt sich ähnlich zur konventionellen Ionenimplantation keine klare Abhängigkeit von der Ionenenergie. Die Dichte nimmt dagegen deutlich zu, wenn die Energie erhöht wird. Diese Tendenz konnte bei der konventionellen Implantation nicht eindeutig belegt werden, auch wenn sie sich andeutete.

Der Anstieg der Dichte mit zunehmender Ionenenergie stellt einen Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen und Schlussfolgerungen dar. Der Energieeintrag $\Phi(S_e + S_n)$ ist im Bereich 20 bis 40 keV für alle beteiligten Ionen in guter Näherung konstant und sollte auch in einer konstanten Dichte resultieren. Auch das Verhältnis der ursprünglichen Schichtdicke zur Ionenreichweite war bei allen Proben ähnlich, D_0 lag immer zwischen 1,2 und 1,7. Eine Untersuchung der relativen Schichtdickenabnahme zeigt jedoch, dass bei niedrigen Energien die Verdichtung unvollständig war. Abbildung 5.38 zeigt hierzu die Schichtdickenänderung d/d_0 .

Der zusätzliche Fluss an C^+ , welcher aus der Fragmentierung des Methans resul-

¹⁷Die Pulsspannung geht in das Child-Gesetz mit ein.

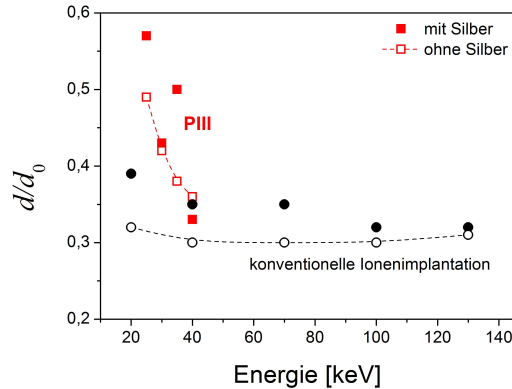


Abb. 5.38 Relative Änderung der Schichtdicke.

tiert, kann zwar eine zusätzliche Verdichtung bewirken, so dass das Implantationsprofil weniger weit in die Tiefe wandern kann, aber dürfte die Fragmentierung nicht von der Pulsspannung abhängen. Stattdessen kommt speziell bei den hier gezeigten Experimenten ein Sondereffekt hinzu. Gemäß der Forderung nach einem konstanten D_0 wurden umso dünnere PVP-Filme verwendet, je geringer die Pulsspannung und damit die Ionenreichweite war. Wie oben gezeigt wurde, bildete sich aber unabhängig von den Versuchsparametern auf allen Proben eine SiO_2 -haltige Deckschicht von etwa 20 nm. Bei 20 keV beträgt die mittlere Reichweite von Ne^+ 63 nm und ist damit immernoch dreimal größer als die Deckschicht. Bezogen auf die relative Schichtdickenänderung kann die Deckschicht aber nicht mehr vernachlässigt werden, da sie bei der geringsten Pulsspannung bis zu 50% der gesamten Schichtdicke beträgt.

Folglich sind die Messergebnisse bei kleineren Pulsspannungen verfälscht und werden bei der Interpretation nicht berücksichtigt. Außerdem zeigt diese Schwierigkeit deutlich, wie wichtig die genaue Einhaltung der Balance zwischen Sputtern und Deposition für die PDT mittels PIII ist. Je kleiner die Pulsspannungen gewählt werden, umso größer ist die Bedeutung dieses Gesichtspunktes.

Der Einfluss der Deckschicht wirkt sich auch direkt auf die Bindungsstruktur der zu a-C:H transformierten PVP-Filme aus. Im gleichen Maße, wie die Dichte mit der Pulsspannung zunimmt, steigt auch der sp^3 -Anteil. Entsprechend beobachtet man bei der Raman-Spektroskopie die typische Verschiebung des G-Peaks (Abb. 5.39(a)) und eine Abnahme des $I(\text{D})/I(\text{G})$ -Verhältnisses (b). Hier überlagert die unvollständige Verdichtung den eigentlichen Effekt der unterschiedlichen Ionenenergien so sehr, dass sich der Verlauf gegenüber der Erwartung sogar umkehrt. Wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits mehrfach gezeigt wurde, werden die Bindungsverhältnisse durch das S_n/S_e -Verhältnis bestimmt. Je höher das S_n/S_e -Verhältnis ist, desto diamantartiger ist die Struktur. Im betrachteten Energiebereich sinkt S_n/S_e für Ne^+ von 2,2 bei 20 keV auf etwa 1,2 bei 40 keV und für C^+ von 0,66 auf 0,35. Man würde also bei 20 keV den

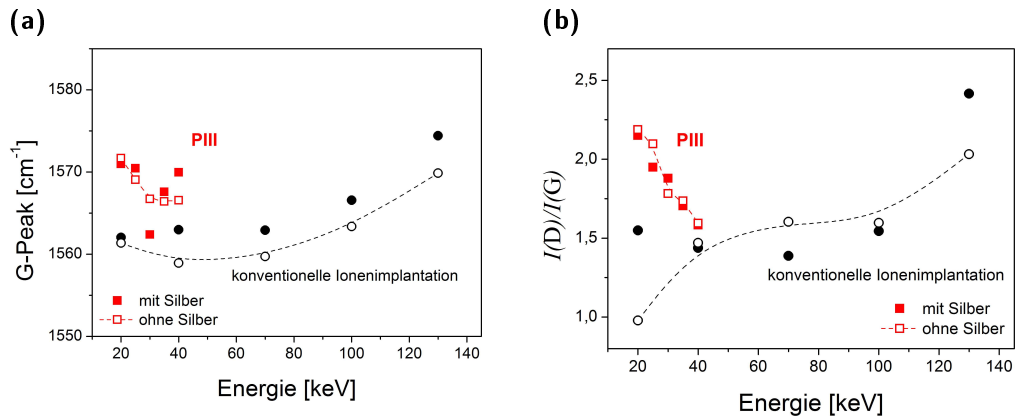


Abb. 5.39 Quantitative Auswertung der Raman-Spektroskopie an PVP und Ag-PVP nach PIII mit verschiedenen Gasgemischen.

höchsten sp^3 -Anteil erwarten, findet ihn aber bei 40 kV, wo er auch mit dem Ergebnis der konventionellen Ionenimplantation übereinstimmt.

Zusammenfassend betrachtet ergeben die PIII-Experimente zur Polymer-zu-DLC-Transformation ein ähnliches Bild wie Kapitel 5.2. Die optimale Verdichtung erzielt man mit Ne/CH_4 , wobei sich der zusätzliche Kohlenstoffeintrag durch die höhere erreichbare Dichte positiv auf die Schichteigenschaften auswirkt. Während die konventionelle Ionenimplantation aber einzig auf ein optimales S_n/S_e -Verhältnis hin optimiert werden kann, müssen bei der PIII zusätzliche Effekte berücksichtigt werden. Durch die Notwendigkeit das Sputtern des Polymerfilms im Plasma und durch niederenergetische Ionen am Pulsende zu kompensieren, kommt die Problematik einer möglichen Deckschichtbildung hinzu. Diese kann insbesondere bei kleinen Energien und damit einhergehenden geringen Ionenreichweiten die Verdichtung behindern oder sogar vollständig unterdrücken. Daher erscheint es für die MeDIN sinnvoll Pulsspannungen im Bereich von 30 keV zu wählen, da hier eine ausreichend gute PDT erfolgen kann, ohne dass Schwankungen des Balancepunktes einen zu großen Einfluss haben können.

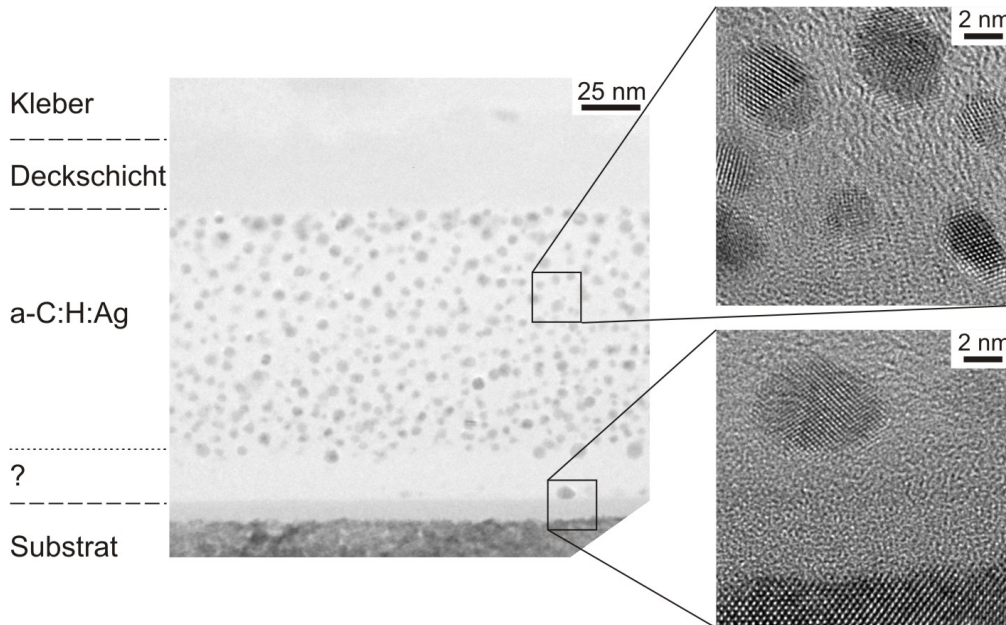


Abb. 5.40 TEM-Hellfeldaufnahme von mittels Ne/CH₄-PIII verdichtetem Ag-PVP. (30 kV, 107 min)

5.6.4 Partikelverteilung und -morphologie

Wie schon bei der konventionellen Ionenimplantation wurde auch nach der PIII die Verteilung und Morphologie der Partikel untersucht. In Abbildung 5.40 ist hierzu die Hellfeldaufnahme eines Querschnitts durch eine mit Ne/CH₄ verdichteten a-CH:Ag-Schicht zu sehen. Man findet eine sehr gleichmäßige Verteilung der Partikel und auch eine Vergrößerung scheint kaum stattgefunden zu haben. Die hochauflösenden Aufnahmen zeigen wiederum einkristalline, metallische Silberpartikel, die größtenteils sphärisch geformt und zufällig orientiert sind. Auch die oben diskutierte SiO₂ haltige Deckschicht kann beobachtet werden. Auffallend ist ein Bereich zwischen dem nanokompositischen Ag-DLC und dem Siliziumsubstrat, der zwar aus Kohlenstoff besteht, aber keine Silberpartikel enthält. Nur unmittelbar am Interface zum Substrat findet man vereinzelte Partikel (siehe Hochauflösung). Dieser Bereich könnte durch die Einlagerung des implantierten Kohlenstoffs zu Stande gekommen sein, es könnte sich aber auch um ein Präparationsartefakt handeln. So wurde häufig beobachtet, dass sich der DLC-Film während der Präparation vom Substrat löst. In diesem Fall könnte sich der schmale Spalt mit Klebstoff gefüllt haben. Für diese These spricht, dass bei der gleichen Probe an anderer Stelle kein partikelverarmter Bereich zu finden ist (Abb. 5.41).

An der Aufnahme in Abbildung 5.41(a) wurde auch eine Auswertung der Partikelgrößenverteilung vorgenommen (b). Die meisten Partikel haben Durchmesser zwischen

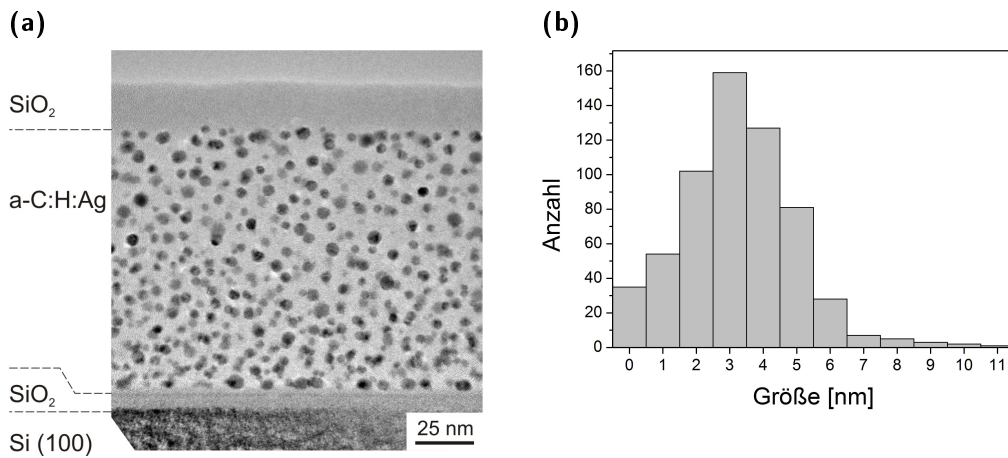


Abb. 5.41 Zur Größenverteilung der Silberpartikel nach der PDT mit optimalen PIII-Parametern.

2 und 5 nm, es hat also keine nennenswerte Vergrößerung stattgefunden. Offenbar ist dieser Effekt nur bei höheren Energien und schwereren Ionen zu beobachten, was auf den zur Versetzung eines Silberatoms nötigen Energieübertrag zurückzuführen ist.

5.7 Diskussion

Im den vorausgegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden alle Aspekte der MeDIN experimentell untersucht. Dazu zählt zum Einen die Herstellung des Kolloids und zum Anderen die ioneninduzierte Polymer-zu-DLC-Transformation. Bezüglich des Kolloids wurden im wesentlichen bereits bekannte Ergebnisse bestätigt und der Herstellungsprozess in Hinblick auf Reproduzierbarkeit und eine ausreichend hohe Silberkonzentration hin optimiert. Das Hauptaugenmerk der Experimente lag auf der PDT, welche in der hier durchgeführten Form bisher nicht erforscht wurde. Zunächst wurden die fundamentalen physikalischen Vorgänge bei der Ionenimplantation in das Nanokomposit untersucht. Anschließend konnte ein Modell der PDT formuliert und mittels einer Computersimulation evaluiert werden. Schließlich wurden die so gewonnenen Erkenntnisse genutzt, um einen auf PIII basierenden Prozess zu gestalten, der eine technisch sinnvolle Anwendung der MeDIN erlaubt.

Ziel dieser Arbeit war es unter anderem, das Wachstum der Nanopartikel und die Bildung der diamantähnlichen Kohlenstoffmatrix unabhängig voneinander steuern zu können. Dies ist gelungen, indem die Partikelherstellung in einem separaten Schritt stattfand und gezeigt wurde, dass die anschließende Ionenimplantation keinen nennenswerten Einfluss auf die nanokompositische Struktur des Materials hat. Lediglich

ein leichtes Anwachsen der Partikel konnte beobachtet werden, das aber bei optimalen PDT-Parametern nicht mehr auftritt.

Durch konventionelle Ionenimplantation konnte gezeigt werden, dass mittelschwere Ionen (C...Ar) am besten für die PDT geeignet sind. Die optimale Energie und Fluenz ist abhängig von der gewählten Ionenmasse und liegt in einem Bereich von 30 bis 40 keV bzw. $5 \cdot 10^{15}$ bis $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Hier ist das Verhältnis von nuklearem zu elektronischem Energieverlust ausschlaggebend, da es die Dynamik von Wasserstoffaustrieb, Verdichtung und Bindungsänderung kontrolliert. Günstig für die optimale PDT ist es, wenn eine hohe Dichte erreicht wird, bevor der Wasserstoff vollständig ausgetrieben und der gesamte sp^3 -Anteil zu sp^2 umgewandelt wurde. Wichtig ist außerdem, dass die anfängliche Schichtdicke das zwei- bis zweieinhalbfache der Ionenreichweite nicht überschreitet. Sind diese Bedingungen erfüllt, können a-C:H:Ag-Schichten mit einer Dichte von ca. 2 g/cm^3 , einem Wasserstoffanteil von $\sim 10 \text{ at\%}$ und einer Härte von bis zu 15 GPa erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sind Silberanteile von maximal 5 at% erreicht worden, prinzipiell sind aber auch höhere Anteile denkbar.

Aus Sicht der Materialwissenschaft sind diese Werte für eine Anwendung als medizinische Beschichtung ausreichend, sowohl was die nötige mechanische Festigkeit, als auch die Menge und Verteilung des Silbers betrifft. Die Schichtdicke ist zwar auf die Ionenreichweite beschränkt, jedoch sind ohnehin nur oberflächennahe Silberpartikel biologisch wirksam. Um die tribologische Funktionalität des Materials zu erhöhen kann es mit herkömmlichem diamantähnlichem Kohlenstoff kombiniert werden.

Mit der MeDIN, bestehend aus Tauchbeschichtung und PIII, steht ein reproduzierbarer und wirtschaftlich relevanter Herstellungsprozess zur Verfügung. Beide Teilprozesse können auf die nötige Größe und Stückzahl skaliert werden. In Bezug auf die PIII-basierte PDT wurde gezeigt, dass man einerseits den Materialverlust durch Plasmaätzen bzw. Sputtern verhindern kann und muss, andererseits aber keine Deckschicht oberhalb der silberhaltigen Lage entstehen darf. Hierzu ist eine sehr genaue Parameterkontrolle notwendig.

Kapitel 6

Biologische Untersuchungen

6.1 Versuchsbeschreibung

Nachdem der Prozess der MeDIN zur Herstellung von silberhaltigem DLC hinreichend gut untersucht und entwickelt wurde, war der nächste Schritt eine Evaluation der mikrobiologischen Eigenschaften des Materials. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Irmgard Hauser-Gerspach vom Universitätsklinikum für Zahnmedizin in Basel die antibakterielle Wirksamkeit von Ag-DLC-Schichten in verschiedenen in-vitro-Assays getestet. Mittels PIII-basierter MeDIN wurden in mehreren Chargen polierte Titanscheiben¹ mit Ag-DLC beschichtet. Als Referenz kam sowohl unbeschichtetes Titan, als auch aus reinem PVP hergestelltes DLC zum Einsatz. Jede der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Chargen bestand aus 8 Probenkörpern, die für die verschiedenen Tests eingesetzt wurden. Charge B und Referenz R1 wurden im gleichen PIII-Prozess hergestellt, so dass der Verdichtungsvorgang vollkommen identisch war.

Tab. 6.1 Proben und Referenzen für die mikrobiologische Evaluation von Ag-DLC.

Bezeichnung	Beschreibung	Silberanteil at%	Deckschicht nm
A	Ag-DLC	4	~ 35
B	Ag-DLC	4	< 10
C	Ag-DLC	4	~ 10
R1	Referenz, DLC	0	-
R2	Referenz, unbeschichtet	0	-

Die Probenkörper für A, B, C und R1 wurden jeweils mit einer ~ 120 nm dicken Schicht aus Ag-PVP bzw. reinem PVP beschichtet. Anschließend wurden sie mit einem PIII-Prozess in Ne/CH₄ behandelt, wobei der Druck 0,4 Pa betrug und der Methananteil im Gasgemisch 40%. Es wurde mit einer Pulsspannung von 30 kV bei 10 µs Pulsdauer und 25 Hz Wiederholrate gearbeitet. Die Prozesszeit betrug 107 min und sollte gemäß

¹TiAl6V4, ASTM F 136

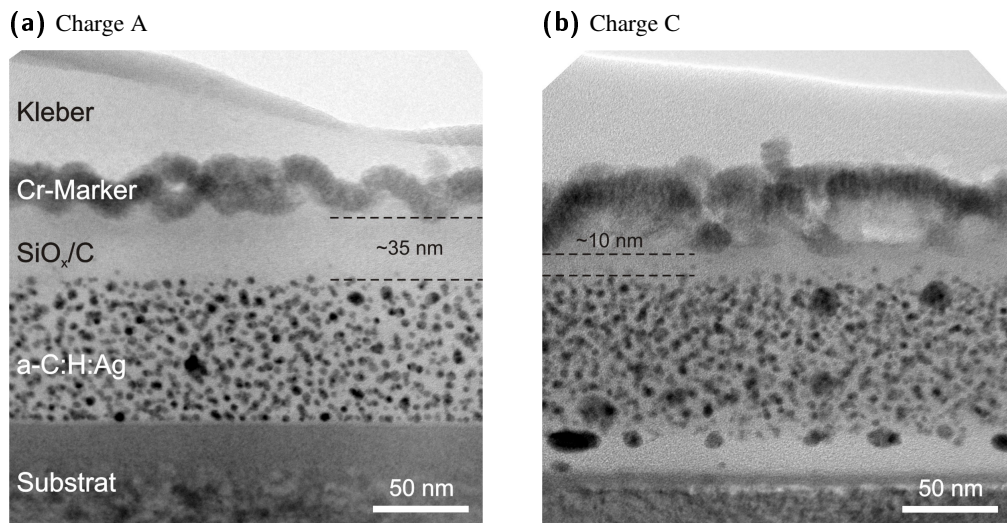


Abb. 6.1 TEM-Querschnittsaufnahmen zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Deckschichtdicken.

den Ergebnissen in Kapitel 5.6 mit einer Fluenz von $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ in einer optimalen Polymer-zu-DLC-Transformation resultieren. Wie man der Tabelle entnehmen kann, hat sich bei Charge A eine ungewöhnlich dicke Deckschicht gebildet², während bei B und C nur eine sehr dünne Deckschicht vorhanden ist. Anhand der TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.1 wird die Situation deutlich. Hier wurde zusätzlich eine dünne Chromschicht als Oberflächenmarker aufgetragen und anschließend eine Querschnittsprobe präpariert. Bei Probenotyp A ist die Deckschicht deutlich sichtbar, während bei C die Silberpartikel sehr nahe an der Oberfläche liegen. Es fällt auch auf, dass bei Charge C die Deckschicht zwar deutlich dünner ist, insgesamt aber inhomogener. Dies führt zu einer entsprechenden Inhomogenität in den Färbeversuchen, wie man im Folgenden sehen wird.

Als Testbakterium wurde *Streptococcus sanguinis* gewählt, welches vor allem bei oralen Implantaten häufig Probleme verursacht. Es handelt sich dabei um einen natürlich vorkommenden Mundkeim, der als Erstbesiedler gilt und sich daher für die Tests gut eignet. Die Bakterien wurden in definierter Konzentration ($3 \cdot 10^8 \text{ CFU}$) kultiviert und in gereinigtem und sterilisierten humanem Speichel gezüchtet. Für jeden Test wurden einzelne Probenkörper für 2 Stunden bei 35°C in der Speichellösung gelagert, so dass die Oberfläche besiedelt werden konnte.

²Unmittelbar im Anschluss an die Verdichtung wurde ein Ar-Plasmaätzen durchgeführt, welches die Deckschicht eigentlich reduzieren sollte. Zum Zeitpunkt des Versuchs war nicht klar, dass die Deckschicht aus SiO_2 besteht und durch das Absputtern der Quarzröhre zustande kommt. Somit wurde die Deckschicht verstärkt und nicht abgetragen.

6.2 Färbeversuche

Mithilfe eines Fluoreszenzfarbstoffgemischs³ können lebende und tote Bakterien unterschiedlich eingefärbt und mit blauem Licht (450-490 nm) sichtbar gemacht werden. Dazu werden die Probenkörper aus der Speichellösung entnommen, mit sterilem Wasser abgespült und anschließend mit dem Farbstoffgemisch betropft. Nach 15 Minuten Einwirkzeit können dann die an der Probenoberfläche anhaftenden Bakterien unter dem Lichtmikroskop untersucht werden. Lebende Zellen erscheinen grün, während tote Zellen auch den stärker leuchtenden roten Farbstoff aufgenommen haben und somit rot erscheinen. Abbildung 6.2 zeigt zu jeder der fünf Proben eine entsprechende Aufnahme.

Man erkennt sehr deutlich, dass auf den Referenzproben überwiegend lebende Bakterien anhaften, während auf Probe B und C die meisten Bakterien abgestorben sind. Bei Probe A ist im Vergleich zu den Referenzen keine Reduktion der vitalen Zellen festzustellen. Da alle drei Proben den gleichen Silberanteil enthalten, muss geschlossen werden, dass die Deckschicht bei Charge A die antibakterielle Wirkung vollständig unterdrückt. Ein zusätzlicher Hinweis hierauf ist die Inhomogenität des Ergebnisses für Charge C, welches in direkten Zusammenhang mit der Inhomogenität der Deckschichtdicke gebracht werden kann. Offensichtlich hängt die antibakterielle Wirksamkeit sehr empfindlich von der Deckschichtdicke ab. Basierend auf den hier vorliegenden Ergebnissen kann eine kritische Dicke von etwa 10 nm abgeschätzt werden. Ist die Schicht dicker, kann sie nicht mehr von Silberionen, die aus den Partikeln gelöst werden, durchdrungen werden. Im allgemeinen wird dieser kritische Wert natürlich von der Zusammensetzung der Deckschicht abhängen.

Die Färbeversuche zeigen sehr anschaulich, dass das in dieser Arbeit durch MeDIN hergestellte a-C:H:Ag die gewünschte antibakterielle Wirkung aufweist. Gleichzeitig wird deutlich, dass eine sehr genaue Kontrolle des Prozesses nötig ist um das Wachstum einer Deckschicht so weit wie möglich auszuschließen. Die Färbeversuche geben allerdings nur einen qualitativen Eindruck von der keimtötenden Wirkung, weshalb zusätzlich eine Quantifizierung der Absterberate vorgenommen wurde.

6.3 Bestimmung der Absterberate

Zur Bestimmung der Absterberate wird die Anzahl lebender, an der Oberfläche haftender Bakterien bestimmt und mit einer Referenz verglichen. Die Zahl lebender Zellen kann durch Auszählen von Koloniebildenden Einheiten (*colony forming units*, CFU) in einer Verdünnungsreihe auf Kulturplatten gewonnen werden. Unmittelbar nachdem die Probenkörper aus der Speichellösung entnommen werden, müssen zunächst planktonische, lose aufsitzende Zellen abgespült und die unbeschichteten Ränder und Unterseiten des Probenkörpers desinfiziert werden. Dann kann man die an der Oberflä-

³Live/Dead BacLight Viability Kit, LuBioScience, Lucern, Schweiz

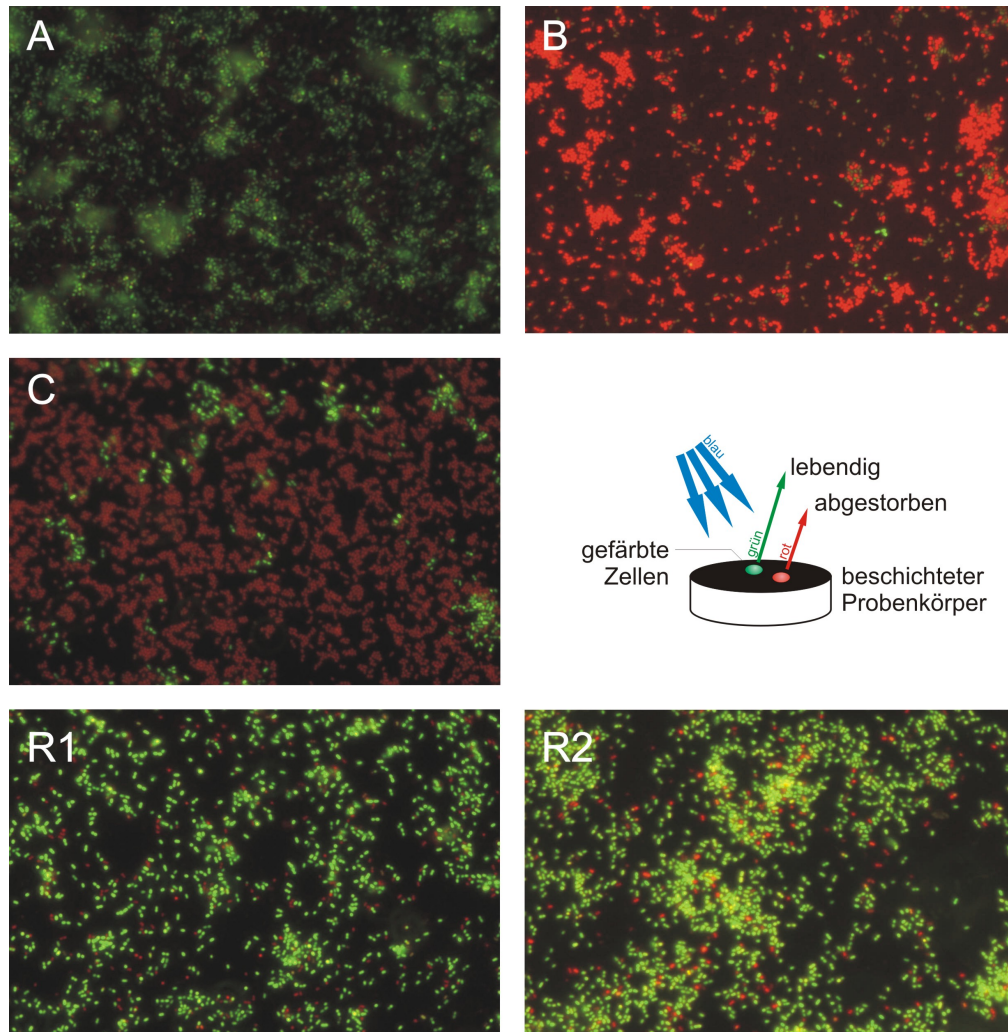


Abb. 6.2 Ergebnisse der Färbeversuche an den drei Beschichtungsvarianten A, B und C sowie den Referenzproben R1 und R2.

che haftenden Bakterien mittels Ultraschall in einer definierten Menge Kochsalzlösung abernten. Aus dieser Lösung wird anschließend eine Reihe von Verdünnungen hergestellt, deren Konzentration jeweils um den Faktor 10 abnimmt. Davon werden je zwei Tropfen auf den Nährboden gesetzt und für zwei Tage inkubiert. Schließlich können die aus je einem Bakterium entstandenen Kolonien ausgezählt und mit der jeweiligen Verdünnungsstufe verrechnet werden. In Abbildung 6.3 sind Fotografien der kultivierten Verdünnungsreihen zu sehen.

Die Zahl der CFU, welche sich aus dem Produkt von Kolonienanzahl, Flüssigkeitsmenge pro Tropfen und Verdünnungsfaktor ergibt, wurde in vier unabhängigen Ver-

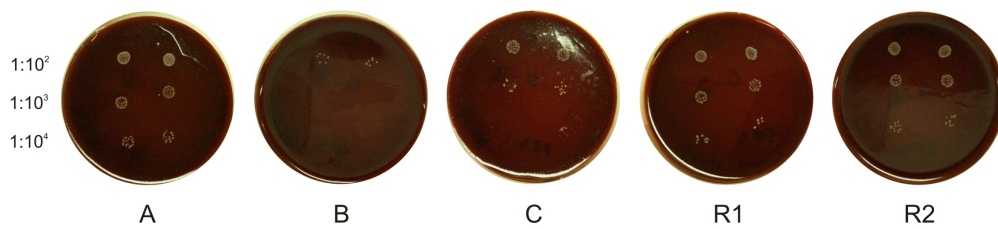


Abb. 6.3 Zellkulturen zur quantitativen Bestimmung der Absterberate. Man erkennt einzelne Bakterienkolonien bei verschiedenen Verdünnungen.

suchsreihen bestimmt. Der Mittelwert dieser Ergebnisse ist in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Werte sind nur bedingt untereinander vergleichbar, da nicht allein der antibakterielle Effekt, sondern auch die Adhäsion am Probenkörper zwischen den einzelnen Chargen variieren kann. Nichtsdestotrotz wurde die Absterberate, bezogen auf R2, berechnet und ebenfalls angegeben. Daneben gibt die mittlere quadratische Rauigkeit der Probenoberfläche R_q einen guten Anhaltspunkt über Unterschiede im Adhäsionsverhalten, da Bakterien besser an rauen Oberflächen haften. Wie man der Tabelle entnehmen kann, weicht die Rauigkeit der Referenz R2 deutlich von den übrigen Proben ab. Aus diesem Grund findet man auf Probe A sogar mehr vitale Zellen als auf der Referenz, die Absterberate für A wurde daher auf 0% festgelegt. Die Rauigkeitswerte der Proben B und C sind am höchsten, dennoch weisen sie die geringste Zahl adhärierter vitaler Zellen auf. Die tatsächliche Absterberate dürfte hier also sogar über 86% bzw. 84% liegen.

Tab. 6.2 Zahl der vitalen Zellen und Absterberate der in-vitro Versuche. Die Werte hängen von der Rauigkeit R_q ab.

Probe	Zahl vitaler Zellen 10^5 CFU	Absterberate %	R_q nm
A	$4,83 \pm 4,08$	0	$9,7 \pm 0,4$
B	$0,44 \pm 0,26$	86	$12,4 \pm 0,8$
C	$0,48 \pm 0,26$	84	$12,7 \pm 0,4$
R1	$1,80 \pm 1,04$	42	$8,5 \pm 0,6$
R2	$3,08 \pm 1,61$	0	$5,3 \pm 0,9$

Trägt man die Zahl vitaler adhärierter Zellen für alle Proben auf, erhält man das Diagramm in Abbildung 6.4. Wie man sieht, gibt es bereits eine Abnahme durch die reine Kohlenstoffbeschichtung von R1, jedoch ist die Differenz zu R2 nicht signifikant. Eindeutig ist dagegen die keimabtötende Wirkung der Proben B und C. In Übereinstimmung mit den Färbeversuchen werden auf diesen beiden Proben an die 90% der Bakterien abgetötet. Bei Probe A verhindert dagegen die Deckschicht ein Austreten von Silberionen und es wird kein antibakterieller Effekt beobachtet.

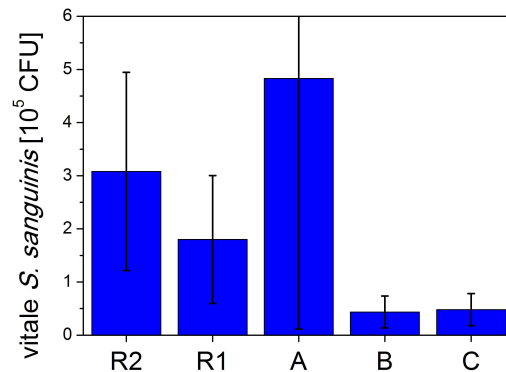


Abb. 6.4 Vergleich der Zahl vitaler Zellen auf den Referenzen R1 und R2 mit den Ag-DLC beschichteten Proben A (mit Deckschicht), B und C.

6.4 Diskussion

Die durchgeführten Versuche zeigen in Übereinstimmung, dass das mittels PIII-basierter MeDIN hergestellte a-C:H:Ag die angestrebten antibakteriellen Eigenschaften aufweist. Ein Großteil der an der Oberfläche adhärierenden *S. sanguinis* werden abgetötet. Anhand der deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen wird jedoch die Bedeutung einer sehr exakten Prozesskontrolle deutlich. Die Bildung einer Deckschicht oberhalb des silberhaltigen Materials muss ausgeschlossen werden, um die Funktion der Beschichtung zu gewährleisten. Bei einer sehr dünnen Deckschicht, wie hier etwa 10 nm, kann zwar immer noch ein Effekt beobachtet werden, eine Abtötungsrate von 90% ist aber für eine klinische Anwendung noch nicht ausreichend.

Zur weiteren Verbesserung des Materials müssen die Parameter der PIII-PDT so angepasst werden, dass die Bildung einer Deckschicht ausgeschlossen ist. Dazu muss gegebenenfalls ein gewisser Materialverlust in Kauf genommen werden. Durch eine Sputterbehandlung oder nass-chemisches Ätzen im Anschluss an die PDT könnte eine eventuelle Deckschicht auch nachträglich abgetragen werden. Zur weiteren Erhöhung der Abtötungsrate könnte man den Silberanteil des Material erhöhen oder statt reinem Silber eine Legierung verwenden, die leichter Silberionen abgibt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Silberhaltiger diamantähnlicher Kohlenstoff (DLC) in Form eines Nanokomposits ist aus mehreren Gründen ein interessantes Material für die Medizintechnik. Zum einen bietet DLC gute mechanisch und cytologische Eigenschaften, so dass es als biokompatible Verschleißschutzbeschichtung auf Gelenkendoprothesen eingesetzt werden kann. Zum anderen besitzt Silber antibakterielle Eigenschaften, die es ermöglichen, postoperative Infektionen ohne einen massiven Antibiotikaeinsatz zu reduzieren. Darüber hinaus würde Ag-DLC sehr gezielt an den gefährdeten Stellen wirken, während andere Organe unbeeinflusst blieben. Die Herstellung von Ag-DLC mit konventionellen Verfahren ist jedoch problematisch und kostenaufwändig. Die gleichzeitige Abscheidung von Silber und Kohlenstoff in einem Plasmaprozess lässt keine separate Kontrolle über die Bildung der Silbernanopartikel und der DLC-Matrix zu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternatives Herstellungsverfahren für Ag-DLC entwickelt, das diese Problematik umgeht. Bei der Metall-DLC-Herstellung durch Ionenimplantation in ein Nanokomposit (MeDIN) werden die Silberpartikel in einem chemischen Prozess erzeugt und in einer Polymermatrix gebunden. Erst dann erfolgt die Transformation der Matrix zu DLC (Polymer-zu-DLC-Transformation, PDT). Die einzelnen Aspekte und Prozessschritte dieses Verfahrens wurden in Hinblick auf die resultierenden Materialeigenschaften, Partikelgröße und -Verteilung, chemische Zusammensetzung, Dichte, Bindungsstruktur und Härte, untersucht und optimiert. Dabei stand die PDT im Vordergrund, da sie in der hier vorliegenden Form bisher nicht untersucht wurde. Ziel war es die PDT durch Plasma-Immersionen-Ionenimplantation (PIII) zu realisieren, um die MeDIN als wirtschaftlich relevanten Prozess gestalten zu können.

Der erste Schritt der MeDIN ist die Herstellung einer kolloidalen Dispersion von Silbernanopartikeln. Es konnten sehr schmale Größenverteilungen im Bereich von ~ 5 nm erzielt werden. Im zweiten Schritt wurden hieraus durch Sol-Gel-Deposition Silber-Polymer-Komposite abgeschieden, die als Ausgangspunkt der PDT dienten. Diese wurden als letzter Schritt mit konventioneller Ionenimplantation oder PIII zu wasserstoffhaltigem DLC mit darin integrierten Silbernanopartikeln transformiert. Durch die Analyse von chemischer Zusammensetzung und Bindungsverhältnissen in der Kohlenstoffmatrix, abhängig von verschiedenen Implantationsparametern, konnte der PDT-Vorgang detailliert untersucht werden. Es wurden Ionensorten, -energien und -fluenzen

bestimmt, die zu einer diamantähnlichen Struktur mit ausreichend hoher Härte führen. Am besten eignen sich hier Ionen mittlerer Masse (z.B. C^+ oder Ne^+), die mit 20-40 keV implantiert werden. Fluenzen von $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dürfen nicht überschritten werden, um eine Graphitisierung der Schicht zu vermeiden.

Basierend auf den experimentellen Erkenntnissen wurde ein Modell der PDT erarbeitet und in einer Computersimulation implementiert. Mit Hilfe dieser Simulation konnten Einblicke in das für die PDT entscheidende Wechselspiel aus Wasserstoffaustrieb, Verdichtung und Bindungstypänderung gewonnen werden. Eine diamantartige Struktur wird nur erreicht, wenn sich durch vorwärts gestoßene Atome eine ausreichend hohe Dichte einstellen kann, bevor durch den thermischen Energieeintrag alle im ursprünglichen Polymer vorhandenen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in den sp^2 -Zustand relaxieren. Dies ist nur möglich, wenn der Wasserstoffaustrieb langsam genug vonstatten geht, da dieser zu einer Vernetzung des Kohlenstoffs unter Beibehaltung der Bindungskonfiguration führt. Dem Vorgang kommt zugute, dass mit fortschreitender Transformation mehr Trappingposition für Wasserstoff entstehen und somit weniger abgespaltene H-Atome zu flüchtigen Molekülen rekombinieren können.

Zum Abschluss der Arbeit wurden mittels MeDIN hergestellte Ag-DLC-Proben in einem biomedizinischen Versuch auf ihre Eignung als antibakterielle Beschichtung hin untersucht. Dazu wurden sie in-vitro mit *S. sanguinis* besiedelt. Sowohl Färbeversuche der an der Oberfläche anhaftenden Zellen als auch eine Quantifizierung der vitalen adhärennten Keime bestätigte die antibakterielle Wirksamkeit der Ag-DLC-Beschichtung. Gleichzeitig wurde jedoch deutlich, dass eine sehr genaue Prozesskontrolle bei der Herstellung notwendig ist, um freiliegende Silberpartikel an der Oberfläche zu gewährleisten. Für eine konkrete Anwendung muss die MeDIN weiter entwickelt werden, um die hier erreichte Keimabtötungsrate von 90% weiter zu steigern.

Akronyme

CFU	Koloniebildende Einheiten (<i>colony forming units</i>)
DLC	Diamantähnlicher Kohlenstoff (<i>diamond like carbon</i>)
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektrometrie (<i>Electron Energy Loss Spectrometry</i>)
ERDA	Elastische Rückstreudetektionsanalyse (<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>)
MeDIN	Metall-DLC-Herstellung durch Ionenimplantation eines Nanokomposits
PDT	Polymer-zu-DLC-Transformation
PIII	Plasma-Immersionen-Ionenimplantation
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RBS	Rutherford Rückstreu-Spektrometrie (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie

Literaturverzeichnis

- [1] VDI-Gesellschaft Produktionstechnik. Kohlenstoffschichten - Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften, 2005.
- [2] R. L. Davies and S. F. Etris. *Catal. Today*, 36(1):107–114, 1997.
- [3] C. W. Nägeli. *Neue Denkschriften der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft*, 33:1–51, 1893.
- [4] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim. *J. Biomed. Mater. Res.*, 52(4):662–668, 2000.
- [5] R. Kumar and H. Munstedt. *Bimat.*, 26(14):2081–2088, 2005.
- [6] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, and M. J. Yacaman. *Nanotechnology*, 16(10):2346–2353, 2005.
- [7] S. Hussain, R. K. Roy, and A. K. Pal. *Mater. Chem. Phys.*, 99(2-3):375–381, 2006.
- [8] S. Hussain and A. K. Pal. *App. Surf. Sci.*, 253(7):3649–3657, 2007.
- [9] H. W. Choi, R. H. Dauskardt, S. C. Lee, K. R. Lee, and K. H. Oh. *Diamond Relat. Mater.*, 17(3):252–257, 2008.
- [10] J. L. Endrino, R. E. Galindo, H. S. Zhang, M. Allen, R. Gago, A. Espinosa, and A. Anders. *Surf. Coat. Technol.*, 202(15):3675–3682, 2008.
- [11] S. C.H. Kwok, W. Zhang, G. J. Wan, McKenzie, M. M.M. Bilek, and P. K. Chu. *Diamond Relat. Mater.*, 16(4-7):1353–1360, 2007.
- [12] F. R. Marciano, L. F. Bonetti, R. S. Pessoa, J. S. Marcuzzo, M. Massi, L. V. Santos, and V. Trava-Airoldi. *Diamond Relat. Mater.*, 17(7-10):1674–1679, 2008.
- [13] I. Gerhards, H. Stillrich, C. Ronning, H. Hofsäss, and M. Seibt. *Phys. Rev. B*, 70(24):245418, 2004.
- [14] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng., R*, 37(4-6):129–281, 2002.

- [15] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson. *Diamond Relat. Mater.*, 14(3-7): 913–920, 2005.
- [16] Y. Lifshitz, R. Edrei, A. Hoffman, E. Grossman, G. D. Lempert, J. Berthold, B. Schultrich, and H. U. Jager. *Diamond Relat. Mater.*, 16(10):1771–1776, 2007.
- [17] G. Dearnaley and J. H. Arps. *Surf. Coat. Technol.*, 200(7):2518–2524, 2005.
- [18] G. Thorwarth, B. Saldamli, F. Schwarz, P. Jürgens, C. Leiggener, Robert Sader, M. Häberlen, W. Assmann, and B. Stritzker. *Plasma Processes Polym.*, 4(S1): S364–S368, 2007.
- [19] W. J. Ma, A. J. Ruys, R. S. Mason, P. J. Martin, A. Bendavid, Z. W. Liu, M. Ionescu, and H. Zreiqat. *Bimat.*, 28(9):1620–1628, 2007.
- [20] G. Thorwarth. *Herstellung und Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten in der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2005.
- [21] Y. Lifshitz. *Diamond Relat. Mater.*, 8(8-9):1659–1676, 1998.
- [22] Y. Lifshitz. *Diamond Relat. Mater.*, 12(2):130–140, 2003.
- [23] H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, and C. Ronning. *Appl. Phys. A*, 66(2):153–181, 1998.
- [24] J. Robertson. *Diamond Relat. Mater.*, 14(3-7):942–948, 2005.
- [25] R. L. Clough. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 185:8–33, 2001.
- [26] V. Hnatowicz, V. Perina, A. Mackova, V. Svorcik, V. Rybka, D. Fink, and J. Heitz. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 175:437–441, 2001.
- [27] J. S. Chen, S. P. Lau, Z. Sun, B. K. Tay, G. Q. Yu, F. Y. Zhu, D. Z. Zhu, and H. J. Xu. *Surf. Coat. Technol.*, 138(1):33–38, 2001.
- [28] A.M. Abdul-Kader, A. Turos, D. Grambole, J. Jagielski, A. Piatkowska, N. K. Madi, and M. Al-Maadeed. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 240(1-2): 152–156, 2005.
- [29] A.M. Abdul-Kader, A. Turos, J. Jagielski, L. Nowicki, R. Ratajczak, A. Stonert, and M. A. Al-Ma’adeed. *Vacuum*, 78(2-4):281–284, 2005.
- [30] J. Jagielski, A. Turos, D. Biefinski, A.M. Abdul-Kader, and A. Piatkowska. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 261(1-2):690–693, 2007.

- [31] L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 65(1-4):413–422, 1992.
- [32] L. Calcagno and G. Foti. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 19-2:895–898, 1987.
- [33] L. Calcagno and G. Foti. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 59:1153–1158, 1991.
- [34] R. U.A. Khan, J. D. Carey, S. R.P. Silva, B. J. Jones, and R. C. Barklie. *Phys. Rev. B*, 63(12):121201, 2001.
- [35] R. U.A. Khan and S. R.P. Silva. *Diamond Relat. Mater.*, 10(2):224–229, 2001.
- [36] T. W.H. Oates, L. Ryves, F. A. Burgmann, B. Abendroth, M. M.M. Bilek, McKenzie, and D. G. McCulloch. *Diamond Relat. Mater.*, 14(8):1395–1401, 2005.
- [37] J. R. Galvao, F. P. Luce, D. L. Baptista, MEMM da Costa, C. M. Lepienski, and F. C. Zawislak. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 249:409–413, 2006.
- [38] D. L. Baptista and F. C. Zawislak. *Diamond Relat. Mater.*, 13(10):1791–1801, 2004.
- [39] J. Lindhard and M. Scharff. *Phys. Rev.*, 124(1):128, 1961/10/01/.
- [40] H. Bethe. *Z. Phys.*, 76:293, 1932.
- [41] F. Bloch. *Z. Phys.*, 81:363, 1933.
- [42] J. P. Biersack and L. G. Haggmark. *Nucl. Instrum. Methods*, 174(1-2):257–269, 1980.
- [43] J. F. Ziegler and J. M. Manoyan. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 35(3-4):215–228, 1988/12/2/.
- [44] James F. Ziegler. *The stopping and ranges of ions in matter*. Pergamon Pr., New York, 1985.
- [45] W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack. *Comput. Phys. Commun.*, 51(3):355–368, 1988.
- [46] F. Seitz and J. S. Köhler. *Solid State Phys.*, 2:305–448, 1956.
- [47] G. H. Vineyard. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 29(4):245–248, 1976.
- [48] Charles Kittel and Herbert Krömer. *Physik der Wärme*. Oldenbourg, München, 1993.

- [49] Charles E. Mortimer and Ulrich Müller. *Chemie*. Thieme, Stuttgart, 2001.
- [50] M. E. Adel, O. Amir, R. Kalish, and L. C. Feldman. *J. Appl. Phys.*, 66(7):3248–3251, 1989.
- [51] C. H.M. Maree, Am Vredenberg, and FHPM Habraken. *Mater. Chem. Phys.*, 46 (2-3):198–205, 1996.
- [52] M. P. de Jong, A. J.H. Maas, L. J. van Ijzendoorn, S. S. Klein, and M. J.A. de Voigt. *J. Appl. Phys.*, 82(3):1058–1064, 1997.
- [53] S. R. Walker, J. A. Davies, J. S. Forster, S. G. Wallace, and A. C. Kockelkoren. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 136-138:707–712, 1998.
- [54] J. Davenas and P. Thevenard. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 208: 170–175, 2003.
- [55] W. Möller, P. Borgesen, and B. M. U. Scherzer. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 19-20(Part 2):826–831, 1987.
- [56] A. Taniike, N. Kubota, M. Takeuchi, Y. Furuyama, and A. Kitamura. *J. Appl. Phys.*, 92(11):6489–6494, 2002.
- [57] D. L. Baptista, I. T.S. Garcia, and F. C. Zawislak. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 219:846–850, 2004.
- [58] E. H.C. Ullersma, P. Ullersma, and FHPM Habraken. *Phys. Rev. B*, 61(15):10133–10141, 2000.
- [59] T. Som, S. Kumar, and V. N. Kulkarni. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 156(1-4):212–216, 1999.
- [60] Hans-Dieter Dörfler. *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH, Weinheim, 1994.
- [61] Donald R. Askeland and Pradeep P. Phulé. *The science and engineering of materials*. Brooks/Cole-Thomson Learning, Pacific Grove, Calif., 2003.
- [62] William D. Callister and David G. Rethwisch. *Fundamentals of materials science and engineering – An integrated approach*. Wiley, Hoboken, NJ, 2008.
- [63] T. Itakura, K. Torigoe, and K. Esumi. *Langmuir*, 11(10):4129–4134, 1995.
- [64] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. H. Urbina, P. Y. Silvert, and K. Tekaiia-Elhsissen. *Nanostruct. Mater.*, 11(8):1277–1284, 1999.
- [65] S. Ayyappan, R. S. Gopalan, G. N. Subbanna, and C. N.R. Rao. *J. Mater. Res.*, 12 (2):398–401, 1997.

- [66] N. Kometani, Y. Kohara, and Y. Yonezawa. *Colloids Surf., A*, 313:43–46, 2008.
- [67] Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda, and K. Kuge. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(12):1905–1910, 1991.
- [68] A. Callegari, D. Tonti, and M. Chergui. *Nano Lett.*, 3(11):1565–1568, 2003.
- [69] R. C. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng. *Science*, 294(5548):1901–1903, 2001.
- [70] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing*. Acad. Press, Boston, 2006.
- [71] Heiner Ryssel, Ingolf Ruge, and Ryssel-Ruge. *Ionenimplantation ; mit 50 Tab.* Teubner, Stuttgart, 1978.
- [72] James F. Ziegler. *Ion implantation – Science and technology*. Academic Press, Boston, 1988.
- [73] André Anders. *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. Wiley, New York, 2000.
- [74] Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Acad. Press, Boston, 1990.
- [75] J. C. Keay and D. C. Ingram. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 211(3): 305–311, 2003.
- [76] Helmut Kohl and Ludwig Reimer. *Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation*, 2008. URL `\url{http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-40093-8}`.
- [77] S. D. Berger, McKenzie, and P. J. Martin. *Philos. Mag. Lett.*, 57(6):285–290, 1988.
- [78] L. Ponsonnet, C. Donnet, K. Varlot, J. M. Martin, A. Grill, and V. Patel. *Thin Solid Films*, 319(1-2):97–100, 1998.
- [79] S. R.P. Silva and V. Stolojan. *Thin Solid Films*, 488(1-2):283–290, 2005.
- [80] Ray F. Egerton. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Plenum Press, New York, 1996.
- [81] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and J. Robertson. *Phys. Rev. B*, 62(16):11089–11103, 2000.

- [82] H. Daniels, A. Brown, A. Scott, T. Nichells, B. Rand, and R. Brydson. *Ultramicroscopy*, 96(3-4):523–534, 2003.
- [83] B. Jouffrey, P. Schattschneider, and C. Hebert. *Ultramicroscopy*, 102(1):61–66, 2004.
- [84] Alan Maigne. How to optimize your EELS experiments by adjusting the collection angle of your spectrometer, 2008. URL `\url{http://www.gatan.com/resources/knowhow/kh19_eels.php}`.
- [85] Konrad Kopitzki and Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, Stuttgart, 2002.
- [86] M. A. Tamor and W. C. Vassell. *J. Appl. Phys.*, 76(6):3823–3830, 1994.
- [87] A. C. Ferrari and J. Robertson. *Phys. Rev. B*, 64(7):075414, 2001.
- [88] J. H. Kaufmann, S. Metin, and D. D. Saperstein. *Phys. Rev. B*, 39(18):13053–13060, 1989.
- [89] T. R. Ravindran and J. V. Badding. *J. Mater. Sci.*, 41(21):7145–7149, 2006.
- [90] W. C. Oliver and G. M. Pharr. *J. Mater. Sci.*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [91] G. M. Pharr and W. C. Oliver. *MRS Bull.*, 17(7):28–33, 1992.
- [92] J. Krauser, A. K. Nix, H. G. Gehrke, H. Hofsäss, C. Trautmann, A. Weidinger, F. Wunsch, and J. Bruns. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 26(6):2468–2472, 2008.
- [93] A. Sorkin, J. Adler, and R. Kalish. *Phys. Rev. B*, 70(6):064110, 2004.
- [94] A. Keudell. *Thin Solid Films*, 402(1-2):1–37, 2002.
- [95] A. Keudell and W. Jacob. *Prog. Surf. Sci.*, 76(1-2):21–54, 2004.

Publikationen und Schutzrechte

Quellcode zu POLDENS

Der Quellcode zu POLDENS kann auf der Internetseite des Lehrstuhls für Experimentalphysik IV am Institut für Physik der Universität Augsburg heruntergeladen werden:

<http://www-2.physik.uni-augsburg.de/exp4/poldens.rar>

Publizierte Artikel

Plasma immersion ion implantation of polymers and silver-polymer nano composites

F. Schwarz und B. Stritzker

Surf. Coat. Technol.: Artikel im Druck (2009)

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.044

Synthesis of silver and copper nanoparticle containing a-C:H by ion irradiation of polymers

F. Schwarz, G. Thorwarth und B. Stritzker

Solid. State. Sci. 11 (10), 1819-1923 (2009)

DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.05.012

Biocompatible DLC coatings by PBII: Effects of doping and surface roughness

T. Wehlus, G. Thorwarth, F. Schwarz, M. F. Schneider, B. Saldamli, und B. Stritzker

Phys. Stat. Sol. C: 5 (4), 952-955 (2008)

DOI: 10.1002/pssc.200778328

Silver nanocluster containing diamond like carbon

F. Schwarz, G. Thorwarth, T. Wehlus und B. Stritzker

Phys. Stat. Sol. C: 205 (4), 976-979 (2008)

DOI: 10.1002/pssa.200778327

Biocompatibility of Doped Diamond-Like Carbon Coatings for Medical Implants

G. Thorwarth, B. Saldamli, F. Schwarz, P. Jürgens, C. Leiggenger, R. Sader, M. Häberlen, W. Assmann und B. Stritzker

Plasma Process. Polym. 4, S364-S368 (2007)
DOI: 10.1002/ppap.200731001

Thermal Stability of PIII Deposited Hard-Coatings with Compositions Between Diamond-Like Carbon and Amorphous Silicon-Carbonitride

F. Schwarz, C. Hammerl, G. Thorwarth, M. Kuhn, B. Stritzker

Plasma Process. Polym. 4, S254-S258 (2007)
DOI: 10.1002/ppap.200730712

Quantitative analysis of thin film compositions using EFTEM combined with RBS and ERDA

J.K.N. Lindner, M. Häberlen, F. Schwarz, G. Thorwarth, C. Hammerl, W. Assmann und B. Stritzker

Microelec. Eng. 84 (3), 474-478 (2007)
DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.089

Quantification of EFTEM elemental maps using ion beam techniques

J.K.N. Lindner, M. Häberlen, F. Schwarz, G. Thorwarth, B. Stritzker, C. Hammerl, und W. Assmann

Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 249, 833-837 (2006)
DOI: 10.1016/j.nimb.2006.03.149

Patente

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren ist patentrechtlich geschützt:

Patentnummer: DE 10 2007 041 544 A1 (international: WO 2009/030435 A1)

Tag der Anmeldung: 31.08.2007

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, meinen herzlichen Dank aussprechen:

Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Betreuung der Arbeit, die gute Arbeitsatmosphäre an seinem Lehrstuhl und das jederzeit offene Ohr für Fragen und neue Ideen. Auch für die Möglichkeit viele Konferenzen und andere Institute zu besuchen, möchte ich mich bedanken.

Prof. Dr. Achim Wixforth für die Begutachtung dieser Arbeit und jederzeit gute Zusammenarbeit in Forschungsprojekten.

Dr. Irmgard Hauser-Gerspach vom Universitätsklinikum Basel für die viele Arbeit mit den biologischen Tests und die großartige Gastfreundschaft in Basel.

Prof. Dr. Andreas Kolitsch für die Möglichkeit am FZD zu arbeiten und Mario Steinert für die technische Unterstützung und Einweisung vor Ort.

Dr. Götz Thorwarth für Betreuung und Inspiration in der Startphase.

Dr. Matthias Posselt vom FZD für die Diskussion und Hilfe bei der Computersimulation.

Prof. Dr. Jörg Lindner, PD Dr. Helmut Karl, Dr. Matthias Schreck, Dr. Maik Häberlen und Dr. Stefan Gsell für fachliche Diskussionen und Anregungen.

Dr. Jan Hanss, Andreas Kalytta-Mewes und Stefan Riegg für die Bereitstellung verschiedener Materialien und Geräte am Lehrstuhl für Festkörperchemie.

Rosaria Brescia und Aladin Ulrich für die Einweisung und viel Hilfe am TEM.

Wolfgang Reiber für die viele und kompetente Hilfe in allen Belangen der Labortechnik und das frühmorgentliche Aufwärmen des Beschleunigers.

Wolfgang Brückner für die geduldige Implantation der vielen Ionen.

Sybille Heidemeyer und Birgit Knoblich für die TEM-Probenpräparation und die Hilfe im Labor.

Conny Ludescher für immense Nachsicht bei falsch ausgefüllten Formularen, ihre Schulter zum Ausweinen in schweren Zeiten und die gute Laune, die sie jederzeit verbreiten konnte.

meinen Kollegen im Büro, Daniel Kraus, Martin Fischer, Dr. Timo Körner, Ralf Kmeth und Dr. Silviu Grecu für allzeit gute Stimmung und das ein oder andere Kaffee-Pad.

Frank Zirkelbach für viele nützliche Anregungen und Tipps von C-Programmierung über Ernährung bis hin zu Politik.

allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentalphysik IV, die zu der angenehmen Gemeinschaft beigetragen haben.

meiner Familie für Geduld und Zuspruch.

und schließlich meiner Freundin Ines für Aufmunterung, Motivation, viel Verständnis und Nachhilfe in Deutsch.

Danke!

Curriculum Vitae

Name	Florian Peter Schwarz
Geburtstag	7. Mai 1980
Geburtsort	Fürstenfeldbruck
Staatsangehörigkeit	deutsch
<hr/>	
Schul Ausbildung	
1986 – 1990	Grundschule, Kaufering
1990 – 1999	Dominikus Zimmermann Gymnasium, Landsberg am Lech mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig Abschluss: Abitur
Studium	
2000 – 2006	Studium der Physik an der Universität Augsburg Diplomarbeit bei AxynTeC Dünnschichttechnologie GmbH Abschluss: Diplom-Physiker Univ.
2006 – 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion an der Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV Abschluss: Dr. rer. nat.